ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«КАЗАНСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



Лебедева Эльгина Маратовна

# *МЕДНЫЕ, КОБАЛЬТОВЫЕ ПЕКТАТНЫЕ КОМПОЗИЦИИ И ПАЛЛАДИЕВЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ НА КАЛИКС[4]РЕЗОРЦИНАРЕНАХ ДЛЯ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА*

1.4.6. Электрохимия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
профессор Кадиров М.К.

Казань – 2026

# ОГЛАВЛЕНИЕ

стр.

ВВЕДЕНИЕ 5

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 14

1.1 Принцип работы топливных элементов с протонообменной мембраной 14

1.2 Катализаторы реакции восстановления кислорода для топливных элементов 17

1.2.1 Традиционные катализаторы на основе платины 17

1.2.2 Деградация платиновых катализаторов 19

1.3 Электрокатализаторы восстановления кислорода на основе сплавных систем 21

1.3.1 Легирование платины переходными металлами 21

1.3.2 Легирование платины легкими элементами 25

1.3.3 Платиновые структуры типа «ядро-оболочка» 26

1.4 Неплатиновые катализаторы для реакции восстановления кислорода в топливных элементах 29

1.4.1 Азотсодержащие углеродные материалы 29

1.4.2 Одноатомные металл-азот-углеродные системы 31

1.4.2.1 Железо-азот-углеродные системы 32

1.4.2.2 Кобальт-азот-углеродные системы 35

1.4.2.3 Медь-азот-углеродные системы 36

1.4.3 Многоатомные металл-азот-углеродные системы 38

1.4.4 Металлорганические каркасные структуры 39

1.4.5 Биополимерные координационные системы 41

1.4.6 Стабилизация металлических наночастиц 45

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ 49

2.1 Исходные реагенты и материалы 49

2.2 Состав и приготовление каталитических чернил 49

2.3 Нанесение каталитических чернил 50

2.4 Трехэлектродная электрохимическая ячейка 50
2.5 Методы исследования 51
2.5.1 Циклическая вольтамперометрия 51
2.5.2 Вращающийся дисковый электрод 54
2.5.3 Протонообменный мембранный топливный элемент 56
2.5.4 Электронный парамагнитный резонанс 56
2.5.5 Атомно-силовая микроскопия 57
2.5.6 Просвечивающая электронная микроскопия 57
2.5.7 Динамическое рассеяние света и определение ζ-потенциала 58
2.5.8 Инфракрасная спектроскопия 58
2.5.9 Ультрафиолетовая спектроскопия 58
2.5.10 Рентгенофазный анализ 58
2.5.11 Электрохимическая импедансная спектроскопия 59
ГЛАВА 3. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ МЕТАЛЛ-ПЕКТАТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ В РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА 60
3.1 Медные пектатные композиции в реакции восстановления кислорода 61
3.1.1 Структура медных пектатных композиций и модель «яичной коробки» 61
3.1.2 ЭПР-диагностика электронного строения и изоляции центров 62
3.1.3 Зависимость от концентрации: доказательство изоляции центров 63
3.1.4 Электрохимическая активность медных пектатных композиций в реакции восстановления кислорода 65
3.1.5 Влияние скорости развертки потенциала: диффузионный контроль и критерий Семерано 68
3.1.6 Коэффициент переноса заряда 71
3.1.7 Потенциостатическая стабильность медь-пектатных композиций в реакции восстановления кислорода 72
3.1.8 Механизм реакции восстановления кислорода 75
3.1.9 Испытания в топливном элементе с протообменной мембраной 78
3.1.10 Атомно-силовая микроскопия 81

3.2 Электрохимическая активность кобальтовых пектатных композиций в реакции восстановления кислорода 83
3.2.1 Циклическая вольтамперометрия 83
3.2.2 Долговременная стабильность 86
3.2.3 Определение числа переносимых электронов и механизм РВК 88
3.2.4 Испытания композиции Co(15%)-NaPG в топливном элементе с протонообменной мембраной 90
3.2.5 Морфологические и структурные особенности 92
ГЛАВА 4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ КАЛИКС[4]РЕЗОРЦИНАРЕНАМИ ПАЛЛАДИЕВЫХ НАНОЧАСТИЦ В РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА 95
4.1 Синтез и характеристика нанокомпозитов PdNP-каликсарен 95
4.2 Рентгенофазовый анализ 99
4.3 Электрокаталитическая активность: ЦВА, ВДЭ, механизм РВК 102
4.4 Испытания в мембранно-электродном блоке в составе ПОМТЭ 107
4.5 Электрохимическая импедансная спектроскопия 109
4.6 Долговременная стабильность 113
ЗАКЛЮЧЕНИЕ 116
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ 118
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 119

# ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы исследования и степень ее разработанности.** Современная энергетика переживает фундаментальную трансформацию, обусловленную тремя взаимосвязанными факторами: истощением запасов ископаемого топлива, ужесточением экологических требований и необходимостью декарбонизации экономики. В этих условиях особое значение приобретают электрохимические генераторы – протонообменные мембранные топливные элементы (ПОМТЭ), позволяющие непосредственно преобразовывать химическую энергию водорода в электрическую с высокой эффективностью и без образования парниковых газов. Одним из основных ограничений эффективности ПОМТЭ является медленная кинетика катодной реакции восстановления кислорода (РВК), существенно уступающая по скорости анодному окислению водорода. Дополнительное ограничение связано с физико-химическими свойствами самого реагента, а именно низкой растворимостью молекулярного кислорода в водной фазе, что затрудняет его доставку к электроду при высоких плотностях тока. Существенное значение имеет и характер среды: в органических электролитах активация и последующее преобразование связи O–O могут протекать по иным, иногда кинетически более выгодным путям, чем в водной среде. В водных протонпроводящих системах, к которым относятся ПОМТЭ, разрыв связи O–O включает последовательность стадий адсорбции, переноса электронов и протонов и образования кислородсодержащих интермедиатов. Поэтому совокупность кинетических барьеров и ограничений массопереноса приводит к значительному катодному перенапряжению и обусловливает необходимость создания высокоактивных и эффективных электрокатализаторов РВК.

Платина и материалы на ее основе в настоящее время относятся к наиболее эффективным электрокатализаторам восстановления кислорода, однако их широкое применение в топливных элементах ограничивается высокой стоимостью, ограниченной природной доступностью и чувствительностью к отравляющим

примесям. Особенно существенна проблема для катодного электрода. Вследствие значительно более медленной кинетики РВК по сравнению с окислением водорода для достижения требуемой плотности тока необходимо создавать наибольшее количество доступных каталитических центров, что исторически приводит к повышенной загрузке платины на катоде. Таким образом, именно катодный катализатор является одним из основных потребителей дорогостоящего металла в ПОМТЭ. Дополнительным ограничением является деградация Pt/C в процессе эксплуатации, включающая растворение и последующее перераспределение металла, оствальдовское созревание и укрупнение наночастиц, а также блокировка активных центров примесями. В связи с этим актуальной задачей современной электрохимии и материаловедения является разработка катализаторов, позволяющих снизить содержание дорогостоящего металла или полностью заменить его более доступными компонентами.

В качестве первого подхода в настоящей работе рассмотрены наночастицы металлов платиновой группы, стабилизированные каликс[4]резорцинаренами. Ключевой проблемой при работе с такими системами является сохранение дисперсности и электрохимически доступной поверхности металлической фазы. Наночастицы обладают высокой удельной поверхностной энергией и поэтому термодинамически склонны к агрегации, растворению и последующему перераспределению вещества. Укрупнение частиц сопровождается уменьшением электрохимически доступной поверхности и, следовательно, снижением числа активных центров. Стабилизирующая матрица должна препятствовать этим процессам, одновременно не экранируя поверхность металла и сохраняя доступ кислорода к активным участкам. С учетом этих требований первоначально рассматривалась возможность получения платиновых наночастиц, стабилизированных каликс[4]резорцинаренами, однако в выбранных условиях синтеза восстановление Pt(IV)-прекурсора до металлического состояния не происходило. В связи с этим был выбран палладий, для которого в данной системе удалось получить стабилизированные металлические наночастицы. Выбор палладия обусловлен его принадлежностью к металлам платиновой группы и

высокой каталитической активностью в реакции восстановления кислорода. Использование каликс[4]резорцинаренов позволяет рассматривать стабилизацию не только как средство сохранения дисперсности, но и как способ формирования определенного молекулярного окружения металлической поверхности. Для оценки влияния природы функционального окружения были выбраны каликс[4]резорцинарены с анионными карбоксилатными и катионными пиридиниевыми группами, что позволяет оценить влияние заряда функциональных групп на стабилизацию и каталитические свойства наночастиц.

Второй подход к снижению стоимости катализаторов заключался не в уменьшении расхода драгоценного металла, а в его полной замене более доступными переходными металлами. Такой подход основан на способности переходных металлов изменять свое электронное и координационное состояние в процессе взаимодействия с кислородсодержащими интермедиатами РВК, что делает их перспективными компонентами неблагородных электрокатализаторов. В качестве таких компонентов выбраны медь и кобальт, которые обладают высокой каталитической активностью в РВК и значительно более доступны по сравнению с металлами платиновой группы. Для формирования металлсодержащих композиций выбран пектат натрия – природный полимер с карбоксилатными группами, способными координировать ионы переходных металлов. Такой подход позволяет одновременно отказаться от дорогостоящего благородного металла и сложного синтетического стабилизатора, сохраняя возможность формирования координационно связанных металлсодержащих активных центров.

Систематические сравнительные исследования таких различных систем при сопоставимых загрузках катализатора и в одинаковых условиях работы реального топливного элемента в литературе практически отсутствуют, что определяет актуальность настоящей работы.

**Цель исследования** – оценка эффективности медных, кобальтовых пектатных композиций, а также палладиевых наночастиц, стабилизированных каликс[4]резорцинаренами, в качестве электрокатализаторов реакции восстановления кислорода в протонообменных мембранных топливных элементах.

**Задачи исследования:**

1. Разработать каталитические системы на основе серии пектатных композиций с ионами $Cu^{2+}$ и $Co^{2+}$ с варьируемой степенью замещения (5–25 %), а также палладиевые наночастицы, стабилизированные двумя типами водорастворимых каликс[4]резорцинаренов (анионным карбоксилатным и катионным пиридиниевым);

2. Провести сравнительный анализ морфологии, структуры и электронного состояния активных центров с использованием комплекса физико-химических методов: электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), атомно-силовой микроскопии (АСМ), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), динамического и электрофоретического рассеяния света (ДРС, ζ-потенциал), ИК- и УФ-спектроскопии, рентгенофазового анализа (РФА);

3. Исследовать электрохимическое поведение полученных катализаторов в реакции восстановления кислорода в кислой среде (0,5 М $H_2SO_4$) с применением циклической вольтамперометрии (ЦВА) и метода вращающегося дискового электрода (ВДЭ);

4. Определить кинетические параметры РВК: потенциал полуволны, предельный диффузионный ток, число переносимых электронов, коэффициент переноса заряда и критерий Семерано, а также установить механизм реакции;

5. Оценить потенциостатическую стабильность катализаторов в длительных хроноамперометрических экспериментах;

6. Собрать и испытать мембранно-электродные блоки (МЭБ) на основе разработанных катализаторов в качестве катодного слоя в реальном ПОМТЭ; измерить поляризационные и мощностные характеристики и провести сравнительный анализ с коммерческим катализатором Pt/C.

**Научная новизна работы:**

1. Впервые проведено систематическое сравнительное исследование композиций пектата натрия с медью и кобальтом в качестве электрокатализаторов РВК в кислой среде; установлены концентрационные оптимумы (20 % для Cu и

15 % для Co) и выявлены различия в механизме и стабильности, обусловленные природой металла.

2. Методом ЭПР-спектроскопии экспериментально подтверждено, что ионы $Cu^{2+}$ в матрице пектата натрия образуют изолированные координационные центры с аксиальной симметрией (модель «яичной коробки») и сохраняют пространственную разделённость вплоть до 25 % замещения, что обеспечивает высокую дисперсность активных центров.

3. Показано, что природа стабилизирующего каликс[4]резорцинаренового лиганда (карбоксилатный анионный, пиридиниевый катионный) определяет не только дисперсность и стабильность палладиевых наночастиц, но и их каталитическую активность и механизм РВК; установлено, что анионный лиганд создаёт оптимальный интерфейс, обеспечивающий четырёхэлектронный путь и высокую удельную мощность в ПОМТЭ.

4. Осуществлена сравнительная оценка всех трёх типов катализаторов (Cu-, Co-композиции пектата и Pd-нанокомпозиции) относительно платинового эталона в составе МЭБ реального топливного элемента; показано, что значение удельной мощности к массе драгоценного металла у палладиевых наночастиц, стабилизированных карбоксилатным каликс[4]резорцинареном в 3,4 раза превышает показатель коммерческого платинового катализатора Pt/C.

**Теоретическая значимость работы** заключается в установлении закономерностей взаимосвязи состава, координационного состояния и структурных особенностей активных центров с электрокаталитическими свойствами материалов в реакции восстановления кислорода. Установлено влияние степени замещения меди и кобальта в пектатных композициях на их каталитическую активность, механизм протекания РВК и стабильность. Методом ЭПР подтверждено формирование изолированных координационных центров $Cu^{2+}$ в матрице пектата натрия, что позволяет связать особенности координационного состояния металла с высокой дисперсностью активных центров. Для палладиевых нанокомпозиций установлена взаимосвязь природы функциональных групп каликс[4]резорцинарена с каталитической активностью в РВК. Полученные

результаты расширяют представления о влиянии координационного и молекулярного окружения активных центров на протекание РВК и могут быть использованы при разработке новых электрокаталитических систем.

**Практическая значимость работы** заключается в экспериментальном подтверждении принципиальной возможности применения композиций пектата натрия с ионами меди и кобальта, а также палладиевых наночастиц, стабилизированных каликс[4]резорцинаренами, в качестве катодных электрокатализаторов в реальных протонообменных мембранных топливных элементах. Предложенные каталитические системы могут быть использованы в качестве альтернативы дорогостоящим платиновым катализаторам в низкотемпературных топливных элементах, особенно в тех применениях, где критичны стоимость и доступность материалов. Результаты работы могут служить основой для дальнейших исследований по оптимизации состава, морфологии и технологических параметров нанесения каталитических слоёв, а также для разработки масштабируемых методов синтеза. Полученные данные могут быть востребованы в научно-исследовательских и инжиниринговых организациях, занимающихся созданием энергоустановок на возобновляемых источниках энергии.

**Методология и методы исследования.** Работа выполнена с использованием комплекса современных физико-химических и электрохимических методов. Синтез биополимерных композиций проводили методом лигандного обмена в водных растворах при контролируемом pH; палладиевые наночастицы получали химическим восстановлением аскорбиновой кислотой в присутствии каликсаренов. Структуру и морфологию исследовали методами ЭПР-спектроскопии (Bruker Elexsys E-500), АСМ (MultiMode V), ПЭМ (Hitachi HT7700), ДРС и ζ-потенциала (Zetasizer), ИК- (Bruker Vector 22) и УФ-спектроскопии (PerkinElmer), РФА (MD-10, Радикон). Электрохимические измерения проведены с использованием потенциостата Elins P-45X в трёхэлектродной ячейке со стеклоуглеродным рабочим электродом, платиновым вспомогательным электродом и хлоридсеребряным электродом сравнения в 0,5 М

$H_2SO_4$. Испытания в ПОМТЭ проводили на испытательной станции ElectroChem с МЭБ площадью 1 $см^2$ на основе мембраны Nafion® 115 и газодиффузионного слоя Sigracet® 25CC; загрузка катализатора составляла 1 $мг/см^2$. Обработку экспериментальных данных осуществляли с использованием лицензионного программного обеспечения (OriginPro, Nova, ZView).

**Достоверность результатов** обеспечена использованием апробированных и стандартизованных электрохимических методик, применением сертифицированного аналитического оборудования, высокой воспроизводимостью экспериментальных данных (не менее трёх независимых измерений для каждой точки), корректным применением математических моделей (уравнения Рендлса-Шевчика, Коутецкого-Левича, Тафеля, Семерано) и хорошим согласием результатов, полученных в модельной электрохимической ячейке и в реальном топливном элементе. Сходимость данных и статистическая обработка подтверждают обоснованность сделанных выводов.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Впервые установлены закономерности влияния содержания ионов меди и кобальта в композициях пектата натрия на их каталитическую активность, механизм и стабильность в реакции восстановления кислорода в кислой среде; определён оптимальный состав для каждого металла.

2. Методом ЭПР-спектроскопии впервые экспериментально подтверждена реализация модели «яичной коробки» для медных пектатных композиций, обеспечивающая изолированное состояние координационных центров $Cu^{2+}$.

3. Показана решающая роль природы стабилизирующего каликс[4]резорцинаренового лиганда (анионного карбоксилатного относительно катионного пиридиниевого) в формировании каталитической активности, стабильности и механизма РВК палладиевых наночастиц.

4. Впервые проведена сравнительная оценка разработанных катализаторов (Cu(20%) NaPG, Co(15%) NaPG и PdNP [$CA(C_4OH\text{-}3COONa)_4$]) относительно коммерческого Pt/C в составе мембранно-электродного блока

реального ПОМТЭ, доказана их принципиальная работоспособность и перспективность как альтернативы платиновым системам.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертации были представлены и обсуждены на следующих конференциях: «The 8th Asian Symposium on Advanced Materials» (Новосибирск, 2023); I Всероссийская научная конференция с международным участием «Теоретические и прикладные аспекты электрохимических процессов и защита от коррозии» (Казань, 2023); XXV Юбилейная Международная научно-практическая конференция студентов и молодых учёных «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2024); Третья Всероссийская конференция «Электрохимия в распределенной и атомной энергетике» (Эльбрус, 2024); II Всероссийская научная конференция с международным участием «Теоретические и прикладные аспекты электрохимических процессов и защита от коррозии» (Казань, 2025); Всероссийская научно-практическая конференция «Экология промышленных городов» (Казань, 2025); V Научная конференция «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений», посвящённая 70-летию академика О.Г. Синяшина (Казань, 2026).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 3 статьи, входящих в перечень ВАК РФ и индексируемых в международных базах данных Scopus, а также 9 тезисов докладов на международных и всероссийских конференциях.

**Личный вклад автора.** Соискатель лично участвовал в постановке научной проблемы, формулировке цели и задач исследования, разработке плана эксперимента, разработке всех исследуемых каталитических систем, проведении электрохимических измерений, сборке и тестировании мембранно-электродных блоков, обработке и интерпретации полученных данных. Автор принимал непосредственное участие в обсуждении результатов, формулировании основных выводов и подготовке публикаций по теме диссертации.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа изложена на 142 страницах машинописного текста, содержит 31 рисунок, 9 таблиц, 2 схемы и список литературы из 181 наименования. Работа состоит из введения, четырёх глав

(литературный обзор, экспериментальная часть, обсуждение результатов по металл-пектатным композициям и по палладиевым нанокомпозициям), заключения, списка сокращений и списка литературы.

**Благодарности.** Работа выполнена в лаборатории Физико-химической экологии Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленном структурном подразделении Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» в рамках государственного задания № 124050300053-5 «Физико-химические основы наукоемких технологий для решения экологических проблем» и гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации для реализации крупных научных проектов по приоритетным направлениям развития науки и техники (075-15-2024-646) и на кафедре физики федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет».

# ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

## 1.1 Принцип работы топливных элементов с протонообменной мембраной

Массовые выбросы углекислого газа при сжигании ископаемого топлива стали главной причиной ухудшения состояния окружающей среды во всем мире. В условиях нарастающего экологического кризиса и дефицита традиционного ископаемого топлива поиск возобновляемых экологически чистых источников энергии и эффективных способов преобразования энергии приобретает особую актуальность в современном мире [1,2].

Топливные элементы – это перспективный тип электрохимических устройств, предназначенный для применения в различных технологических приложениях, например в автомобилях, мобильных телефонах, портативной электронике и в системах комбинированной выработки тепла и энергии. Топливные элементы представляют собой высокоэффективную и экологичную технологию получения энергии, преобразующую химическую энергию окислительно-восстановительных реакций непосредственно в электрическую [3]. Топливные элементы классифицируются на множество типов. По виду электролита и топлива их можно разделить на шесть категорий: топливные элементы с протообменной мембраной (ПОМТЭ), метанольные топливные элементы, щелочные топливные элементы, фосфорнокислотные топливные элементы, топливные элементы с расплавленным карбонатом, твердооксидные топливные элементы [4]. В этом ряду особое место занимают топливные элементы с протонообменной мембраной (ПОМТЭ) благодаря высокой эффективности при использовании экологически безопасного водорода, компактной конструкции, продолжительной эксплуатации при большой плотности тока [5,6]. Устройство состоит из трех основных компонентов: анод, катод и электролит (Рисунок 1.1).

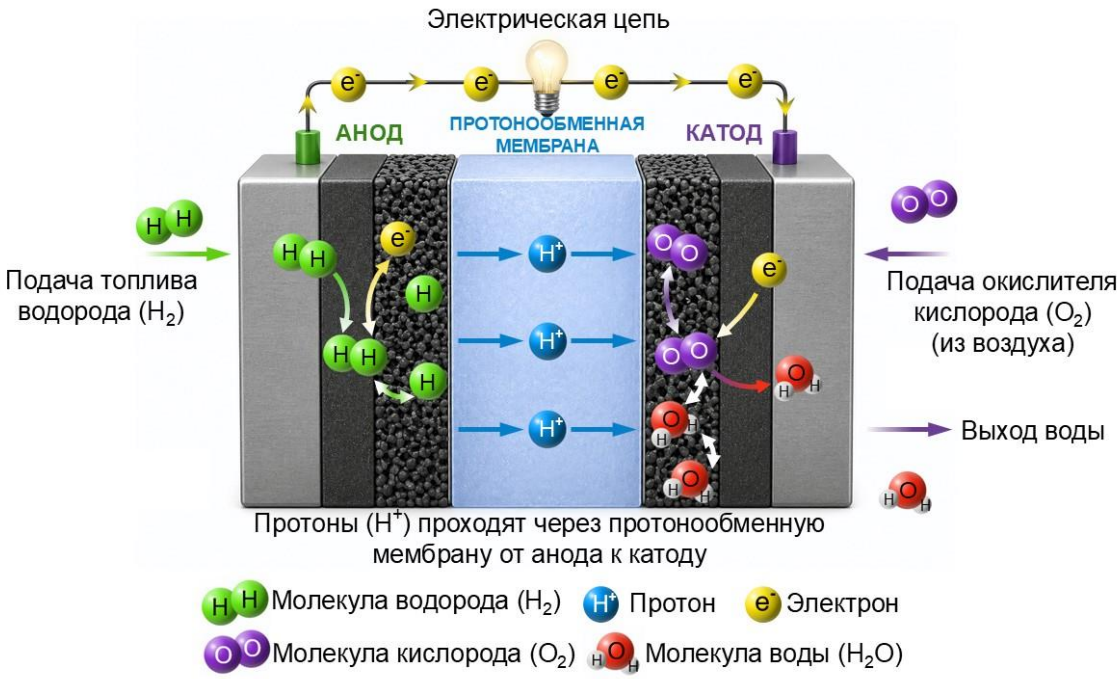



Рисунок 1.1 – Схематичное представление ПОМТЭ

На анодную сторону подается газообразный водород, а на катод подается кислород или воздух. В результате реакции окисления водород расщепляется на протоны и электроны на аноде (уравнение 1.1). На катодной стороне кислород соединяется с протонами и электронами в результате реакции электровосстановления (уравнение 1.2) с образованием водяного пара.

Анодная реакция:

$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^- \quad (1.1)$$

Катодная реакция:

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O \quad (1.2)$$

Токообразующая реакция:

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O \quad (1.3)$$

В ПОМТЭ протонную проводимость обеспечивает полимерная электролитная мембрана, позволяя протонам перемещаться от анода к катоду. На практике чаще всего применяются мембраны из перфторсульфоновой кислоты, например, материал Nafion. Следует заметить, что окисление водорода на аноде характеризуется сравнительно быстрым протеканием и небольшим перенапряжением, тогда как катодная реакция восстановления кислорода (РВК)

является значительно более медленным процессом и требует существенного отклонения от равновесного значения [7]. Высокое перенапряжение РВК связано не с одной элементарной стадией, а с совокупностью факторов, включающих подвод кислорода к поверхности электрода, его адсорбцию и активацию, последовательный перенос электронов и протонов, образование и превращение интермедиатов ООН*, О* и ОН*, а также десорбцию конечного продукта. Дополнительную роль играет сравнительно низкая растворимость кислорода в водной среде, которая ограничивает концентрацию кислорода непосредственно у поверхности электрода и при высоких токах усиливает массопереносные потери. Однако массоперенос следует отличать от собственной кинетики РВК, даже при достаточном поступлении кислорода элементарные стадии его активации на поверхности катализатора остаются кинетически затрудненными. Существенным барьером является необходимость активации устойчивой молекулы $O_2$ и ослабления ее связи О–О с последующим направленным образованием кислородсодержащих интермедиатов. Поэтому в водных протонпроводящих системах разработка поверхности катализатора, способной оптимально связывать кислородные интермедиаты и облегчать активацию связи О–О, является центральной задачей снижения перенапряжения РВК.

Реакция восстановления кислорода в кислой среде представляет собой сложный многоэлектронный процесс, который может протекать либо через четырехэлектронный, либо через двухэлектронный механизм [8-11]. Для практического применения в ПОМТЭ наиболее предпочтителен прямой четырехэлектронный путь, при котором кислород непосредственно восстанавливается до воды:

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$$

Данный механизм является целевым для топливных элементов, поскольку он обеспечивает максимальный выход энергии и предотвращает образование побочных продуктов [12].

Альтернативный двухэлектронный путь ($O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$) приводит к образованию пероксида водорода ($H_2O_2$) и является крайне нежелательным для

ПОМТЭ, так как перекись водорода является сильным окислителем, способствующим коррозии компонентов устройства (особенно полимерной мембраны) [13, 14]. Следовательно, требования к электрокатализатору РВК в ПОМТЭ включают одновременно высокую активность, низкое перенапряжение, преимущественное протекание реакции по четырехэлектронному механизму, достаточную доступность активных центров для кислорода и устойчивость каталитической фазы в рабочих условиях. Именно совокупность этих требований определяет направление дальнейшего поиска новых каталитических материалов.

## 1.2 Катализаторы реакции восстановления кислорода для топливных элементов

### 1.2.1 Традиционные катализаторы на основе платины

Несмотря на значительные достижения в области энергетики, одно звено в ПОМТЭ остается главным препятствием на пути к массовому внедрению – это катализаторы, используемые на катоде и аноде [15,16]. На протяжении десятилетий эталоном для катализаторов электрохимических реакций на катоде и аноде в ПОМТЭ служат наноразмерные платиновые катализаторы, нанесенные на поверхность углеродного носителя с различной морфологией Pt/C. Ключевое преимущество таких систем – их высокая каталитическая активность и относительная стабильность в кислой среде, характерной для ПОМТЭ [17,18].

История использования платины в электрохимических процессах восстановления кислорода берет свое начало в XIX веке, однако систематические исследования, приведшие к созданию современных катализаторов для ПОМТЭ, сформировались лишь в последней четверти XX столетия.

Ключевой поворотный момент в развитии Pt-катализаторов произошел в 1980-х годах группой Raistrick [19], которая заложила методологические основы современных наноструктурированных катализаторов. Их фундаментальные работы продемонстрировали, что переход от массивных платиновых электродов к наноразмерным частицам (2-5 нм), диспергированным на высокоудельной

поверхности углеродного носителя, обеспечивает кардинальное увеличение массовой активности при сохранении удельной активности. Это открытие стало основой для всех последующих разработок в области катализаторов РВК.

В этот же период были заложены теоретические основы понимания каталитической активности наноразмерной платины. Исследования Kinoshita убедительно доказали существование оптимального размера частиц (2-5 нм), при котором достигается максимальная массовая активность [20]. Ниже этого диапазона начинают доминировать координационно-ненасыщенные поверхностные атомы с измененной электронной структурой, что приводит к чрезмерно сильной адсорбции кислородсодержащих интермедиатов; выше – снижается доля поверхностных атомов и падает эффективность использования металла.

Актуальные исследования 2020-2025 годов демонстрируют достижение массовой активности 0,1-0,2 А/мг$_{Pt}$ при потенциале 0,9 В относительно RHE в 0,1 М $HClO_4$ для оптимизированных Pt/C систем [21-23].

Особого внимания заслуживает прогресс в понимании структурно-чувствительного характера реакции восстановления кислорода на платине. Исследования методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения в сочетании с электрохимическими измерениями показали, что активность различных кристаллографических граней существенно различается. Наиболее активной признана грань Pt(111), демонстрирующая минимальное перенапряжение и предпочтительный 4-электронный механизм восстановления кислорода до воды [24]. Этот фундаментальный результат стимулировал развитие методов контролируемого синтеза наночастиц с преимущественной ориентацией граней, что позволило дополнительно повысить массовую активность.

Современные топливные элементы для транспортных приложений используют катоды с загрузкой платины 0,2-0,4 мг/см$^2$ [25,26]. При текущих ценах на платину стоимость катализатора составляет около 40 % общей стоимости топливного элемента для транспортных применений. Несмотря на впечатляющий прогресс в снижении загрузки платины, высокая цена на платину (которая к тому

же является одним из самых дорогих и редких металлов на планете), остается критическим барьером для широкомасштабного внедрения, что стимулирует поиск альтернативных решений.

### 1.2.2 Деградация платиновых катализаторов

Если экономические барьеры создают внешнюю среду, в которой развитие ПОМТЭ становится затруднительным, то технические ограничения являются внутренним недостатком самой технологии, который сокращает срок службы устройств и снижает их надежность. Несмотря на свою высокую начальную активность, платиноуглеродные катализаторы, используемые в катодных слоях ПОМТЭ, подвержены ряду неизбежных процессов деградации, которые приводят к необратимой потере производительности со временем [27].

Основным источником деградации в катодном слое является изменение размера и формы платиновых наночастиц, что напрямую влияет на площадь их активной поверхности (электрохимическая площадь поверхности, ECSA) [28]. Эта площадь является ключевым параметром, определяющим количество доступных центров для протекания РВК; чем больше площадь, тем выше плотность тока, которую может обеспечить ПОМТЭ. Процесс уменьшения этой площади происходит из-за двух взаимосвязанных явлений: растворения платины и последующего роста частиц, известного как оствальдовское созревание (Ostwald ripening) [29]. В этом процессе атомы Pt растворяются с поверхности более мелких или более активных частиц и переосаждаются на поверхности более крупных [30,31]. В результате происходит медленное, но постоянное увеличение среднего размера частиц и, соответственно, уменьшение общей площади поверхности катализатора [28,32,33]. Исследования, проведенные с использованием ускоренных тестов, показывают, что именно циклирование потенциала, характерное для реальных условий эксплуатации автомобиля, является мощным стимулом для этого процесса [34,35].

Второй, не менее важный механизм деградации связан непосредственно с электрохимическими условиями работы ПОМТЭ. Рабочий потенциал катода в

ПОМТЭ обычно находится в диапазоне 0,6-0,9 В относительно нормального водородного электрода [36]. Однако в некоторых режимах потенциал на катоде может быстро возрастать до значений, превышающих 0,9 В. При таких высоких потенциалах на поверхности платины начинает протекать процесс окисления, в результате которого образуется двуокись платины ($PtO_2$) [37,38]. Этот оксидный слой менее каталитически активен по сравнению с металлической платиной и сам по себе является промежуточным продуктом, который затем может растворяться в протонном электролите (Nafion) [39,40]. Растворившиеся ионы платины могут затем диффундировать через мембрану к аноду, где они могут оседать на платиновом катализаторе и вызывать его отравление, снижая эффективность реакции окисления водорода [41,42]. Этот процесс растворения платины является одной из главных причин необратимых потерь металла из катализаторного слоя и, как следствие, производительности ПОМТЭ [43].

Платина, обладая высокой каталитической активностью, демонстрирует и высокую химическую чувствительность к различным примесям, присутствующим в топливе и окислителе. Эти примеси необратимо или обратимо адсорбируются на активных центрах, блокируя доступ кислорода и снижая каталитическую активность [44].

В реальных условиях эксплуатации ПОМТЭ сталкиваются с широким спектром примесей. Топливный водород, даже высокой степени очистки, может содержать следы CO, $CO_2$, $H_2S$, $NH_3$, муравьиной кислоты и других соединений [45]. Воздух, подаваемый на катод, особенно в городских условиях, содержит диоксид серы ($SO_2$), диоксид азота ($NO_2$), летучие органические соединения и твердые частицы [46].

Наиболее агрессивным и хорошо изученным ядом для платины является монооксид углерода (CO). При комнатной температуре CO адсорбируется на Pt с энергией связи ~1,5 эВ, что значительно превышает энергию адсорбции водорода и кислорода. Даже минимальные концентрации CO (10-100 ppm) в анодном водороде приводят к быстрой деградации характеристики топливного элемента вследствие блокировки активных центров [47,48].

Рассмотренные выше проблемы платиновых катализаторов (деградация наночастиц, отравление примесями и ресурсные ограничения) тесно взаимосвязаны и создают системный барьер для массового внедрения ПОМТЭ. Даже при снижении загрузки платины до 0,1 мг/см$^2$ и увеличении срока службы катализатора, проблема дефицита запасов остается нерешенной.

Эти ограничения стимулировали глобальные исследовательские усилия по разработке неплатиновых катализаторов РВК, включая металлы платиновой группы в сплавных [49-52] и наноструктурированных формах [53-55], металл-азот-углеродные материалы [56-61] и многие другие. Главный вывод, который позволяет сделать анализ платиновых катализаторов, сводится к следующему: необходимы новые каталитические системы, сочетающие высокую активность со стабильностью, устойчивостью к отравлению и, что критически важно, основанные на доступных и возобновляемых материалах.

## 1.3 Электрокатализаторы восстановления кислорода на основе сплавных систем

После того, как было признано, что чистые платиновые катализаторы не могут обеспечить необходимого сочетания высокой каталитической активности, долговечности и экономической доступности для массового рынка, современные исследования фокусируются на снижении содержания Pt при одновременном повышении удельной активности за счет легирования, формирования упорядоченных фаз и контроля наноструктуры.

### 1.3.1 Легирование платины переходными металлами

Легирование Pt недрагоценными металлами (Co, Ni, Cu, Fe, Pd и др.) остается наиболее эффективным способом увеличения электрокаталитических свойств катализаторов. Данный метод позволяет модифицировать электронную структуру и геометрию поверхности платины, оптимизируя энергию адсорбции побочных

продуктов окислительно-восстановительных реакций, путем внедрения в нанокристаллы небольшого количества атомов других металлов [26,62,63].

Peng Yin и др. разработали высокоупорядоченные тройные катализаторы $Pt_2CoCu$ и $Pt_2CoNi$. Установлено, что введение Cu/Ni в PtCo создает дополнительную энергию стабилизации, что, в свою очередь, повышает баланс между удельной активностью и площадью поверхности. Так, катализатор $Pt_2CoCu$ достигает массовой активности ~3,0 А/мг$_{Pt}$ при сохранении 74,7 % начальной активности после 30 000 циклов ускоренного стресс-тестирования, что значительно превышает показатели коммерческого катализатора Pt/C с 30 % сохранения активности [21]. В этой работе [64] в октаэдрические частицы $Pt_3Ni$, нанесенные на углеродный носитель, вводили ряд переходных металлов (V, Cr, Mn, Fe, Co, Mo, W и Re) с целью повышения их каталитических характеристик в реакции восстановления кислорода. Среди всех испытанных образцов наилучшие результаты показали октаэдры $Pt_3Ni$ с добавкой молибдена: их удельная активность достигла 10,3 мА/см$^2$, а массовая – 6,98 А/мг$_{Pt}$, что существенно превосходит показатели нелегированного катализатора $Pt_3Ni$. Также у данных катализаторов заметно повысилась долговечность октаэдров, после 8 000 циклов удельная активность октаэдров $Pt_3Ni$, легированных Mo, снизилась лишь на 6,2 %, тогда как у нелегированных октаэдров $Pt_3Ni$ падение составило 33 %. Группа Lei Gao представила новую каталитическую структуру на основе ультратонких нанопроволок из сплава Pt и Ga. Выраженное p-d-гибридизационное взаимодействие между галлием и платиной позволяет повысить эффективность и долговечность катализаторов в реакции восстановления кислорода [65]. В данном исследовании [66] получили катализатор PtCo/C, легированный золотом. Испытания на долговечность (30 000 циклов в диапазоне 0,6-1,0 В) показали, что плотность тока при напряжении 0,6 В составила 1,4 А/см$^2$ для образца с добавлением золота, 0,91 А/см$^2$ PtCo/C, обработанного кислотой и 0,63 А/см$^2$ для коммерческого катализатора Pt/C. Кроме того, в присутствии золота потери кобальта были значительно снижены. Например, здесь [67] авторы синтезировали катализатор $Pt_1Fe_1$ @ $Fe_{0.5}$NC-900 с низким содержанием платины 0,065 мг$_{Pt}$/см$^2$.

Полученный катализатор показал высокую стабильность и массовую активность в реакции восстановления кислорода, продемонстрировав превосходную удельную мощность 1,05 Вт/см$^2$. Kun Wang и др. разработали наночастицы Pt-Ni (<5 нм), внедренные в углеродную матрицу. Катализатор обладает выдающейся каталитической эффективностью: массовая активность достигает 2,11 А/мг$_{Pt}$, а удельная – 3,23 мА/см$_{Pt}^2$, что более чем на порядок выше аналогичных характеристик промышленного катализатора Pt/C. Данный материал проявляет долговременную стабильность, сохраняя активность практически неизменной после 10 000 циклов [68]. Благодаря образованию прочной металлической связи между вольфрамом и платиной, которая исключительно стабильна в кислой среде, легирование вольфрамом становится эффективным способом повышения коррозионной стойкости платиновых сплавов в условиях реакции восстановления кислорода [69,70]. Атомы вольфрама здесь выполняют функцию связующего агента, стабилизируя переходные металлы (например, медь) и предотвращая их растворение из Pt-Cu сплавов [71]. После 30 000 циклов испытания на долговечность образец $Pt_2CuW_{0,25}$ показал самые низкие потери: массовая активность снизилась на 4,1 %, удельная – на 10,5 %, что существенно лучше, чем у нелегированного $Pt_2Cu$. Feng с коллегами [72] разработали подход, основанный на конденсации на затравках, который позволил синтезировать нанокластеры $Pt_3Co$ (менее 1 нм) на азот-легированной углеродной подложке. Благодаря этому удалось значительно увеличить число активных центров при малой загрузке платины и усилить улавливание $O_2$ в каталитическом слое ПОМТЭ. При тестировании в топливном элементе для состава $Pt_3Co$-0.87 была достигнута предельная плотность тока – 7,22 А/см$^2$ при потенциале 0,25 В. В работе успешно синтезированы нанопроволочные сетки Pt-Co с четко контролируемой структурой, используя методику с применением мягкого шаблона (поверхностно-активного вещества цетилтриметиламмония бромида) [73]. Полученные данные свидетельствуют, что Pt-Co NWNs значительно превосходят по активности эталонный коммерческий катализатор Pt/C. Их массовая активность достигает 0,179 А/мг$_{Pt}$, а удельная – 357,5 мкА/см$^2$, что выше соответствующих показателей для Pt/C примерно на 210 % и

220 %. Ускоренные испытания на долговечность также подтверждают преимущество Pt-Co NWNs: они лучше сохраняют электрохимически активную поверхность и исходную каталитическую активность. В 2021 году Pradesar и др. [74] предложили катализатор на основе сплава платины с кобальтом, нанесенный на азотсодержащие углеродные сферы (PtCo/n-NCS). Этот материал демонстрирует высокую активность и отличную стабильность в реакции восстановления кислорода. Число переносимых электронов для PtCo/n-NCS составляет 3,98, а снижение потенциала после 30 000 циклов – всего 53 мВ. Углеродные сферы, легированные азотом, обеспечивают большую удельную площадь поверхности, что позволяет нанести больше активных частиц PtCo, а также содержат множество графитоподобных азотсодержащих структур, способствующих четырехэлектронному механизму восстановления кислорода. Авторы [75] разработали гибридную пленку Cu@PtCu/CNF, формируемую электроспиннингом с последующим электроосаждением меди и гальваническим замещением. Оптимальный образец, полученный при концентрации хлорплатиновой кислоты 0,5 мг/мл, показал удельную активность в 2,5 раза выше, чем у коммерческого Pt/C. После 5 000 циклов электрохимическая площадь поверхности сохранилась на 80 %, а потенциал полуволны сместился всего на 11 мВ. Здесь [76] авторы применили двухстадийный синтез для введения меди в сплав Pt-Cu. Октаэдрические наночастицы сплава Pt-Cu с повышенным содержанием меди проявили себя как высокоэффективные электрокатализаторы восстановления кислорода в кислой среде. Для состава $Pt_{34,5}Cu_{65,5}$ удельная и массовая активности в РВК оказались выше, чем у коммерческого платинового катализатора, в 7,7 и 4,2 раза соответственно. В работе [77] предложен подход к созданию защитных оболочек из FeNC на основе прекурсора Fe-фенантролина, что позволило получить малые (3,59 нм) интерметаллические частицы $L1_0$-PtFe@FeNC. Оболочка эффективно предотвращает агломерацию и растворение активного ядра. Катализатор показал массовую активность примерно в 5 раз выше, чем у коммерческого Pt/C, а после 30 000 циклов сохранил 68,2 % исходной активности (у Pt/C – 45,3 %). Сравнение с оболочками из NC и чистого углерода подтвердило, что именно FeNC обеспечивает

высокую стабильность благодаря прочному сцеплению с поверхностью платины. Zhu и др. получены упорядоченные наносплавы Pd-Pt-Fe с низким содержанием платины (<5 нм) [78]. Оптимальный состав $Pd_{0,75}Pt_{0,25}Fe/C$ благодаря сжимающей деформации решетки и лигандному эффекту ослабляет адсорбцию кислородсодержащих промежуточных продуктов, что повышает активность в реакции восстановления кислорода в кислой среде. Важно отметить, что упорядоченная версия $Pd_{0,75}Pt_{0,25}Fe/C$ значительно превосходит неупорядоченную по стабильности: после 10 000 циклов массовая активность сохраняется на 98,5 %.

### 1.3.2 Легирование платины легкими элементами

Помимо традиционных металлов, в качестве легирующих компонентов, которые значительно повышают активность окислительно-восстановительных реакций, также используются легкие элементы, такие как F, H, N, P и B. Когда в платину добавляют легкие элементы, они не замещают атомы платины в узлах кристаллической решетки, а располагаются в самых крупных пустотах между ними. Благодаря сильной орбитальной гибридизации удается оптимизировать электронное строение поверхностных активных участков, что ведет к росту каталитической активности и долговечности. Группа Chaojie Lyu синтезировала платиновые наночастицы на полых углеродных сферах, легированных азотом и фтором (Pt@N,F-HCS) [79]. Введение фтора усилило d-π-взаимодействие между платиной и углеродной подложкой, что привело к росту содержания заряженных частиц $Pt^{x+}$. Это способствует лучшей адсорбции промежуточных продуктов *OOH, облегчает разрыв связи O-O и обеспечивает прямой 4-электронный механизм восстановления кислорода. По ключевым электрохимическим характеристикам (потенциал начала реакции и потенциал полуволны) Pt@N,F-HCS превзошел как немодифицированный фтором аналог Pt@N-HCS, так и коммерческий катализатор Pt/C. В работе [80] предложен стабильный катализатор для реакции восстановления кислорода на основе платины с интерстициальным легированием бором (Pt-B/C). Введение бора в решетку Pt позволяет управлять электронной структурой поверхностных атомов металла. Испытания показали, что

Pt-B/C превосходит коммерческий Pt/C как по активности, так и по стабильности. Топливный элемент на его основе имеет исходную максимальную мощность в 1,24 раза выше, чем на коммерческом катализаторе. После 30 000 циклов ускоренных испытаний падение мощности у Pt-B/C составило 15%, тогда как у Pt/C – 45%. Теоретические расчеты показали, что бор смещает d-зону платины в сторону более низких энергий и создает прочные связи Pt-B. В результате ослабляется связывание гидроксильных и кислородных частиц с поверхностью платины, что уменьшает ее окислительную деградацию.

### 1.3.3 Платиновые структуры типа «ядро-оболочка»

Учитывая, что в электрохимических реакциях задействованы лишь те атомы катализатора, которые находятся на поверхности и имеют доступ к электролиту, были предложены платиновые структуры типа «ядро-оболочка» [81,82]. Наночастицы типа «ядро-оболочка», состоящие из тонкого слоя каталитически активной оболочки, нанесенной на ядро, представляют собой важный класс катализаторов. Несмотря на то, что ядро напрямую не участвует в каталитических реакциях, оно определяет активность и стабильность внешней оболочки. Важно и то, что применение распространенных в природе элементов в качестве материала ядра позволяет резко сократить потребление драгоценных металлов платиновой группы [83]. Совокупность этих преимуществ обусловливает растущий интерес исследователей к подобным наночастицам. К примеру, Kong с соавторами [84] разработали метод механического легирования с участием кислородных вакансий для синтеза интерметаллидов PtM-O/C (M = Co, FeCo, FeCoNi, FeCoNiGa) с ультратонкой платиновой оболочкой толщиной всего 2-3 атомных слоя. Этот подход значительно снизил энергетический барьер для диффузии и перегруппировки атомов. Полученная структура «ядро-оболочка» (образец PtCo-O/C-6) показала выдающуюся активность и стабильность в реакции восстановления кислорода. В испытаниях на топливных элементах максимальная плотность мощности достигла 3,35 Вт/см$^2$, а после 30 000 циклов ускоренных тестирований сохранилось 81,5 % исходной активности. Здесь [85] авторы

разработали новый тип электрокатализаторов с низким содержанием платины – монослой Pt, нанесенный на наночастицы сплава Pd-Au. В испытаниях на топливных элементах этот материал показал минимальную потерю активности после 100 000 циклов в диапазоне потенциалов 0,6-1,0 В. Даже в более жестких условиях (0,6-1,4 В) потерь Pt и Au не наблюдалось, несмотря на растворение Pd. Эксперименты и расчеты подтверждают, что легирование палладия небольшим количеством золота и формирование высокооднородных наночастиц обеспечивают исключительную стабильность монослойного Pt-катализатора, что делает его очень привлекательным для автомобильных топливных элементов. Группа Geng синтезировала нанопроволоки из высокоэнтропийного сплава $Pt_3Ni$@Pt-Ni-Cu-Co-In ($Pt_3Ni$@HEA NWs), которые выступают как эффективные катализаторы для ПОМТЭ [86]. По активности в реакции восстановления кислорода этот материал превосходит коммерческую платину Pt/C в 19,4 раз (по массовой активности) и в 15,3 раза (по удельной активности). При одновременном использовании на катоде и аноде он обеспечивает удельную плотность мощности 1653,5 мВт/см$^2$ и высокую стабильность: потеря напряжения за 280 часов составила всего 3,9 %, что значительно лучше, чем у Pt/C. Высокая эффективность объясняется ослаблением связи Pt-CO, быстрым удалением CO и оптимальной формой его адсорбции. Авторы [87] разработали новый класс катализаторов – гетероатомные субнанокластеры PtCu с высоким содержанием платины, выращенные эпитаксиально на октаэдрической матрице PtCu/Pt (состав $PtCu_{1.60}$). В реакции восстановления кислорода в кислой среде этот катализатор показал массовую активность 1,42 А/мг$_{Pt}$, что в 8,9 раз выше, чем у коммерческого Pt/C. Он выдерживает 140 000 циклов без потери активности благодаря уникальной структуре: матрица и эпитаксиальный рост предотвращают слипание кластеров и потерю активных центров на поверхности. В ПОМТЭ при комнатной температуре $PtCu_{1.60}$/C достиг плотности мощности 154,1 мВт/см$^2$ (на воздухе) и 318,8 мВт/см$^2$ (на кислороде). В этой работе [88] авторы предложили стратегию двойной оболочки для повышения стабильности катализаторов РВК: под платиновое покрытие наносится слой, обогащенный титаном. Такая конструкция

предотвращает вымывание железа и защищает внутреннюю интерметаллическую структуру PtFeTi. Титан, устойчивый к кислотам и коррозии, служит барьером, стабилизирующим упорядоченную структуру интерметаллида. Двухслойный катализатор $L_{10}$-$PtFe_{0.6}Ti_{0.4}$/-C показал массовую активность 1,04 А/$мг_{Pt}$. После 30 000 циклов ускоренных испытаний потери железа составили всего 13,5 %. В топливном элементе он обеспечил максимальную плотность мощности 1,10 Вт/$см^2$, а падение напряжения при 0,8 А/$см^2$ после 30 000 циклов составило лишь 14 мВ. Авторы предлагают катализаторы на основе наносплавов Pd-Co, покрытых платиновой оболочкой и нанесенных на углеродный носитель, которые были получены с помощью быстрой микроволновой сольвотермальной обработки при 300 ℃ [89]. Последующий отжиг при 900 ℃ привел к формированию тройных наносплавов Pt-Pd-Co. Электрохимические испытания на вращающемся дисковом электроде и в топливном элементе показали, что образец состава 75 % $Pd_{80}Co_{20}$ + 25 % Pt (общая загрузка металла на углерод – 20 %, из которых только 5 % приходится на Pt) демонстрирует более высокую активность в РВК, чем коммерческий катализатор с 20 % Pt/C.

Несмотря на значительный прогресс в разработке сплавных систем, очевидно, что использование металлов платиновой группы, даже модифицированных, не решает основной проблемы – высокой стоимости и ограниченности ресурсов. Годовое мировое производство платины составляет примерно 180 тонн. Для удовлетворения прогнозируемого спроса на ПОМТЭ в автотранспорте потребовалось бы ежегодное производство в 2-3 раза превышающее текущее, что является абсолютно нереалистичной цифрой. Это понимание стало решающим фактором, который направил научное сообщество к созданию высокоэффективных катализаторов на основе неплатиновых систем.

## 1.4 Неплатиновые катализаторы для реакции восстановления кислорода в топливных элементах

### 1.4.1 Азотсодержащие углеродные материалы

Развитие исследований в области катализаторов реакции восстановления кислорода на протяжении первых десятилетий XXI века привело к радикальному сдвигу – переходу от металлических систем к неметаллическим материалам на основе модифицированного углерода. Этот переход был обусловлен не только стремлением преодолеть ресурсные ограничения платиновых металлов, но и глубоким осознанием того, что каталитическая активность может быть присуща углеродным структурам с определенным электронным строением [90,91].

Азотсодержащие углеродные материалы (N-C) занимают в этом направлении особое место, представляя собой первый класс неметаллических катализаторов, продемонстрировавших измеримую, воспроизводимую и, что наиболее важно, принципиально объяснимую активность в РВК [92].

Долгое время углеродные материалы рассматривались исключительно как инертные носители для металлических катализаторов. Высокодисперсные углеродные сажи, углеродные нанотрубки, а позднее и графен выполняли функцию высокоповерхностных подложек, обеспечивающих диспергирование и стабилизацию наночастиц платины или ее сплавов, но не предполагалось, что сам углерод может вносить вклад в каталитическую активность [90].

Ситуация начала меняться в середине 2000-х годов, когда появились сообщения о том, что углеродные материалы, модифицированные гетероатомами, проявляют активность в электрохимических реакциях. Прорыв в этой области произошел в 2010 году, когда группа Liu с соавторами опубликовала результаты, демонстрирующие, что азот-допированный углерод, полученный пиролизом меламина на углеродной саже, обладает заметной активностью в реакции восстановления кислорода даже в отсутствие какого-либо металла [93]. Это открытие запустило интенсивные исследования в области гетероатомного допирования углерода для электрокатализа. За последующие 15 лет были

разработаны различные типы N-C материалов: азот-допированный графен (N-graphene), азот-допированные углеродные нанотрубки (N-CNTs), азот-допированные пористые углероды (N-porous carbon), а также композиты на их основе [94,95]. Современные методы синтеза включают химическое осаждение из газовой фазы, гидротермальную обработку, пиролиз азотсодержащих прекурсоров и постсинтетическое азотирование [96,97].

Ключевым фактором, определяющим каталитическую активность N-C материалов, является химическое состояние атомов азота в углеродной матрице. Различают несколько типов внедрения азота: пиридиновый (атом азота, замещающий углерод в шестичленном ароматическом кольце и связанный с двумя атомами углерода), пиррольный (атом азота, входящий в состав пятичленного пиррольного кольца и связанный с двумя атомами углерода и одним атомом водорода), графитовый (атом азота, замещающий атом углерода внутри графитового слоя и связанный с тремя атомами углерода). Современные исследования 2024-2025 годов подтверждают, что пиридиновый и графитовый азот являются наиболее эффективными активными центрами для реакции восстановления кислорода [98,99]. Однако чистые N-C материалы, несмотря на свою доступность, демонстрируют активность на 2-3 порядка ниже, чем Pt/C, имеют большое перенапряжение (>0,3 В) и, что особенно критично, преимущественно следуют 2-электронному пути РВК, приводящему к образованию перекиси водорода ($H_2O_2$) [100]. Еще одним ограничением N-C катализаторов является их нестабильность в кислой среде. Группа исследователей Hayashida и др. [91] убедительно показали, что дезактивация N-C материалов в кислых электролитах обусловлена протонированием пиридинового азота. Протонирование, во-первых, нейтрализует положительный заряд на соседних атомах углерода, необходимый для адсорбции кислорода, а во-вторых, приводит к гидратации активных центров, что дополнительно блокирует доступ кислорода [91,101].

### 1.4.2 Одноатомные металл-азот-углеродные системы

Исследования азотсодержащих углеродных материалов выявили существенные ограничения чисто углеродных катализаторов: высокое перенапряжение, низкую селективность по 4-электронному механизму РВК и дезактивацию в кислой среде вследствие протонирования пиридинового азота. Эти ограничения не могли быть преодолены в рамках неметаллических систем, что обусловило поиск путей модификации N-C систем путем введения атомов переходных металлов [90,102].

Наиболее распространенной и хорошо изученной является структура M-$N_x$, где атом металла связан с четырьмя (реже двумя или тремя) атомами азота. Структурно такие центры напоминают активные центры природных металлоферментов и синтетических макроциклических комплексов – порфиринов и фталоцианинов. Это сходство не случайно: именно макроциклические комплексы исторически были первыми модельными системами, на которых изучалась возможность катализа РВК атомами переходных металлов в азотном окружении.

Эволюция одноатомных катализаторов начала свой путь в 1964 году, когда Jasinski и его коллеги объявили, что фталоцианин кобальта способен восстанавливать кислород [103]. Следующий значимый шаг в этой области произошел в 1989 году, когда группа Йегера разработала катализатор реакции восстановления кислорода, используя простые органические и неорганические прекурсоры (полиакрилонитрил, смешанный с солями Co (II) или Fe (II)), подвергая их пиролизу на углеродном носителе с высокой площадью поверхности, что привело к увеличению числа активных центров [104].

Важнейшее достижение было связано с тем, когда исследователи обнаружили, что пиролиз смесей, содержащих соли переходных металлов, азотсодержащие органические прекурсоры и углеродные носители, приводит к образованию материалов с новыми каталитическими свойствами. В этих материалах отдельные атомы металла координированы с атомами азота, встроенными в углеродную матрицу [105]. Так родился класс металл-азот-

углеродных (M-N-C) катализаторов. Эти материалы представляют собой разновидность одноатомных катализаторов, которые на сегодняшний день считаются наиболее перспективной альтернативой платиновым системам в реакции восстановления кислорода, поскольку они сочетают в себе высокий потенциал активности и возможность использования недорогих, распространенных элементов (железо, кобальт, медь и др.). Высокая электрокаталитическая эффективность M-N-C-катализаторов обусловлена двумя основными факторами. Во-первых, азотсодержащие углеродные подложки обеспечивают эффективную стабилизацию и равномерное распределение атомов переходных металлов, что напрямую улучшает каталитические свойства в реакции восстановления кислорода [106]. Во-вторых, синергетическое взаимодействие между легированным азотом углеродным носителем и неблагородными металлами способствует увеличению числа активных центров и усиливает каталитическую активность [107].

#### 1.4.2.1 Железо-азот-углеродные системы

Установлено, что среди всех материалов M-N-C максимальную эффективность в реакции восстановления кислорода демонстрируют железо-азот-углеродные катализаторы (Fe-N-C). Это обусловлено их высокой каталитической активностью, низкой стоимостью, обширной доступностью и низкой токсичностью [108,109]. Способы получения Fe-N-C-композитов различаются по содержанию металла и количеству активных центров. К числу наиболее эффективных подходов относятся пиролиз, применение металлоорганических каркасных структур, легированных железом, в качестве прекурсоров, влажная пропитка, шаровое измельчение, совместное легирование, а также ряд других методов.

Пиролиз считается одним из самых широко применяемых методов синтеза железо-азот-углеродных катализаторов [110]. Здесь [111] авторы предложили оригинальный подход к получению пористых нанолистов Fe-N-C, легированных серой. Метод основан на пиролизе прекурсора – порфирина с инкапсулированным внутри $FeCl_3$. Синтезированный электрокатализатор показывает исключительно

высокую эффективность в реакции восстановления кислорода (потенциал полуволны 0,8 В отн. RHE). В этом исследовании представлен высокоэффективный Fe-N-C-катализатор, который состоит из одиночных атомов Fe (центры Fe-$N_x$) и наночастицы карбидов/нитридов Fe (<2 нм) в азот-легированной углеродной матрице [112]. Для синтеза использовали пиролиз нового прекурсора – бис-пиридинового комплекса железа. Полученный материал проявляет выдающуюся активность в РВК и исключительную стабильность как в кислой, так и в щелочной среде. В 0,5 М $H_2SO_4$ потенциал начала реакции составляет 0,95 В, а полуволновой потенциал – 0,81 В (отн. RHE). В 0,1 М КОН эти показатели равны 1,08 В и 0,88 В, соответственно. Кроме того, созданный на основе данного катализатора ПОМТЭ развивает выходную плотность мощности 0,65 Вт/$см^2$, что свидетельствует о высоком потенциале предложенного гибридного Fe-N-C-катализатора для реального использования в топливных элементах. Hu с коллегами детально изучили 13 различных конфигураций орто-лигандов $FeN_xC$ и их влияние на катализ реакции восстановления кислорода. Для моделирования реальных электрокаталитических условий они применили неваную модель растворителя с постоянным потенциалом [113]. В работе раскрыто, как тип атомов азота в лигандах (пиридиновый или пиррольный) и pH среды влияют на каталитическую активность в РВК. Установлено, что пиррольный азот эффективнее пиридинового повышает активность Fe-центров. Среди всех рассмотренных конфигураций наивысшую активность в кислой среде показал $FeN_4C$ с пиррольным азотом. Кроме того, высокая эффективность Fe-N-C в реакции восстановления кислорода в щелочных электролитах объясняется тем, что активный центр in situ превращается в формы *O-$FeN_4C$ и *OH-$FeN_4C$. В работе [114] рассмотрены механизмы внутреннего переноса электронов в наночастицах $Fe_3C$, заключенных в азот-легированную углеродную матрицу, при электрокаталитическом восстановлении кислорода. Применение прекурсора с точным составом $C_1N_1$ позволило синтезировать азотсодержащие углеродные материалы с инкапсулированным $Fe_3C$, что обеспечило высокую каталитическую активность (потенциал начала реакции 0,98 В) и практически 100 %-ную стабильность в процессе эксплуатации.

Эксперименты и расчеты показали, что присутствие ядер $Fe_3C$ инициирует динамический перенос электронов на внешний углеродный слой. Это, в свою очередь, усиливает восстановление кислорода на азотных центрах, что и объясняет наблюдаемое повышение каталитической эффективности. Ao и др. представляют эффективный и простой метод получения трехмерных пористых углеродных сетей, содержащих функциональные Fe/N-группы [115]. Ключевая особенность нового катализатора заключается в том, что при пиролизе 800 ℃ в углеродном каркасе формируются и равномерно распределяются ультрадисперсные наночастицы $Fe_4N$, которые сосуществуют с многочисленными фрагментами $Fe\text{-}N_4$, образующимися непосредственно в углеродной матрице. Полученные электрокатализаторы проявляют высокую активность в реакции восстановления кислорода, сопоставимую или даже превосходящую лучшие существующие Fe/N-углеродные катализаторы. В частности, они демонстрируют потенциал полуволны 0,89 В (отн. RHE) и предельную плотность тока 6,18 мА/см$^2$.

Атомарно диспергированные катализаторы Fe-N-C рассматриваются как наиболее многообещающая замена платиновым электрокатализаторам благодаря высокой степени использования атомов металла и исключительной каталитической эффективности. Однако у Fe-N-C систем есть два критических недостатка. Во-первых, это их недостаточная стабильность в кислых средах при рабочих потенциалах катода. Исследования показывают, что потеря активности может достигать 50-80% за первые 100 часов работы [102,116]. Во-вторых – это образование агрессивных радикалов. Ионы $Fe^{2+}$, высвобождающиеся из катализатора или присутствующие как примеси, катализируют разложение пероксида водорода (который всегда присутствует в следовых количествах) по реакции Фентона:

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH\cdot$$

Образующиеся гидроксильные радикалы OH· являются одними из самых сильных окислителей и атакуют как углеродную матрицу, так и полимерную мембрану Nafion [117,118]. Исследования показывают, что до 30% всего железа в пиролизированных катализаторах может находиться в форме неактивных

наночастиц, которые легко растворяются и катализируют эту разрушительную реакцию.

### 1.4.2.2 Кобальт-азот-углеродные системы

Кобальтсодержащие системы (Co-N-C) обычно уступают Fe-N-C по начальной активности, но значительно превосходят их по стабильности в кислой среде [119]. Центр Co-$N_4$ менее склонен к деметализации из-за более высокого потенциала растворения $Co^{2+}$/Co по сравнению с $Fe^{2+}$/Fe. Кроме того, кобальт в меньшей степени катализирует реакцию Фентона, поэтому окисление углеродной матрицы и мембраны протекает медленнее [102]. В работе [120] описан новый тип катализатора на основе цеолитно-имидазольного каркаса с лизоцимом. Ключевая особенность – изолированные атомы кобальта, закрепленные на углеродной матрице, которая обогащена пиридиновым азотом (Co-pyridinic N-C). Достигнутый за счет сочетания одноатомного кобальта и координированного пиридинового азота Co-pyridinic N-C катализатор проявляет исключительную окислительно-восстановительную активность и стабильность, демонстрируя потенциалы полуволны 0,87 В и 0,83 В в щелочном и кислом электролитах, соответственно, что превосходит характеристики большинства аналогов на основе переходных металлов и азот-углеродных материалов. Например, здесь [121] авторы предложили метод синтеза Co-N-C катализатора, основанный на пиролизе полимерного комплекса кобальта с бис(имино)пиридиновыми лигандами. Было обнаружено, что используемые соли кобальта влияют на структуру и, как следствие, на каталитические свойства конечного материала. При использовании нитрата кобальта $Co(NO_3)_2$ формируются «бамбукободобные» нанотрубки, в которых активные Co-$N_4$-центры расположены на краях и ступеньках графеновых слоев, что дает высокую площадь электрохимической поверхности и потенциал полуволны 0,76 В в кислоте и 0,90 В в щелочи. А в реальном топливном элементе он демонстрирует максимальную плотность мощности 408 мВт/см$^2$. Авторы с помощью монокристаллической рентгеновской дифракции и рентгеновской абсорбционной спектроскопии на поверхности микрокристаллов $Co(CN_3)$ были

обнаружены плотные, хорошо оформленные участки кобальта [122]. Полученные данные показывают, что уникальное координационное окружение в кубическом $Co(CN_3)$ облегчает десорбцию гидроксильной группы (*OH) – именно это обеспечивает высокую эффективность в РВК с потенциалом полуволны 0,90 В отн. RHE.

Однако главной причиной деградации Co-содержащих катализаторов служит вымывание ионов металла из координационных узлов $Co\text{-}N_x$, наиболее выраженное в кислых электролитах. Высвобождаемые катионы металла замещают протоны $H^+$ в мембране, что ведет к падению протонной проводимости и нарушению гидратации. Характерно также, что Co-N-C катализаторы выделяют больше $H_2O_2$, по сравнению с Fe-N-C, что свидетельствует о высокой доле неактивных центров и реализации 2-электронного механизма РВК вместо необходимого 4-электронного пути [119].

### 1.4.2.3 Медь-азот-углеродные системы

Медь привлекает повышенный интерес специалистов в области катализа как доступный неблагородный металл. Растущий интерес к медным электрокатализаторам объясняется их важным преимуществом: материалы Cu-N-C не запускают реакции, подобные реакции Фентона. Это исключает деградацию катализатора под действием агрессивных радикалов и обеспечивает его высокую стабильность в самых жестких условиях [123]. Так, например, Ji Yang и коллеги предлагают двухстадийный метод синтеза одноатомных Cu-N-C катализаторов с однородными, строго заданными центрами $Cu^{2+}\text{-}N_4$ [124]. Лучшим среди исследованных медных катализаторов оказался образец с 2,0 мас.% Cu: его полуволновой потенциал в реакции восстановления кислорода (0,83 В) и предельная плотность тока (5,25 мА/см$^2$) практически совпадают с характеристиками платинового эталона (0,837 В и 5,25 мА/см$^2$). При этом массовая активность в пересчете на металл при потенциале 0,85 В у Cu-N-C составила 410,0 мА/мг против 165,3 мА/мг у Pt/C, что наглядно демонстрирует гораздо более рациональное использование каждого атома металла в одноатомном медном

катализаторе. Рассчитанное число переносимых электронов составило 3,91-3,99 e, что однозначно указывает на протекание реакции по высокоэффективному четырехэлектронному механизму. Zhuoli Jiang и др. разработали стратегию формирования атомных интерфейсов и получили катализатор Cu-SA/SNC – одноатомную медь, закрепленную на углеродном носителе, легированный серой и азотом [125]. Было установлено, что активный центр представляет собой координационный узел Cu-$N_4$-$C_8S_2$ с медью в степени окисления (+1). Благодаря прочному связыванию меди с носителем катализатор Cu-SA/SNC проявил выдающуюся активность в РВК: потенциал полуволны в 0,1 М KOH составил 0,893 В отн. RHE, что выше, чем у коммерческой Pt/C. В данной работе [126] описан простой способ синтеза материала Cu@NC-700 – наночастиц меди, встроенных в азот-легированный графен. Полученный катализатор демонстрирует надежную и высокоэффективную электрокаталитическую активность в реакции восстановления кислорода: потенциал полуволны составляет около 0,86 В относительно RHE. Кроме того, материал отличается превосходной электрохимической стабильностью и высокой устойчивостью к отравляющему воздействию метанола и угарного газа. Группа Liting Cui простой и технологичный подход к получению медных одноатомных катализаторов (Cu SAC) [127]. Катализатор получали пиролизом коммерчески доступного фталоцианина меди, выступающего одновременно и источником металла, и структурообразующим агентом. Каталитическая активность синтезированного материала в щелочной среде по показателю полуволнового потенциала составила 0,81 В. Эта величина уступает коммерческому платиновому катализатору всего на 30 мВ, что говорит о высокой эффективности катализатора. При этом материал продемонстрировал впечатляющую стабильность: после 5 000 циклирований потенциал полуволны сместился в отрицательную сторону лишь на 9 мВ, что свидетельствует о выдающейся стабильности активных центров в углеродной матрице. Huishan Shang и соавторы предложили концепцию ассиметричного межфазного интерфейса и с ее помощью синтезировали гранулированный пористый углеродный катализатор S-Cu-ISA/SNC [128]. Материал показал выдающийся полуволновой потенциал 0,918

В отн. RHE в щелочном электролите. Структурный анализ выявил, что активный центр представляет собой ассиметричный узел Cu-$S_1N_3$ с медью в низкой степени окисления (+1). Именно эта несимметричная координация обеспечивает высокую активность в РВК, а катализатор демонстрирует отличную стабильность при длительном циклировании без заметного падения тока.

### 1.4.3 Многоатомные металл-азот-углеродные системы

Развитие M-N-C катализаторов привело к появлению многоатомных систем, в которых одновременно присутствуют два или более различных переходных металлов [12]. Этот переход основан на понимании того, что для сложных многоступенчатых реакций, как РВК, одиночный атом может испытывать трудности с одновременной адсорбцией нескольких промежуточных продуктов и их последующей перестройкой. Теоретические расчеты показывают, что существует «скалирующая зависимость» между энергиями адсорбции ключевых промежуточных продуктов (*OOH, *OH, *O), что создает теоретический предел активности для одиночных центров [105]. Двойные и многоатомные центры предлагают решение этой проблемы, позволяя разделить функции между двумя (или более) металлами. Например, один атом может отвечать за активацию и расщепление молекулы кислорода, а другой – за последующую десорбцию продуктов [129]. В качестве примера можно привести системы на основе Fe-Co пар, где наличие двух разных металлов позволяет оптимизировать энергии адсорбции промежуточных частиц, что приводит к положительным сдвигам полуволнового потенциала на 30-50 мВ по сравнению с одноцентровыми аналогами [130,131]. Группа Wang синтезировала биметаллические FeCu-N-C катализаторы [132]. В кислотной среде они продемонстрировали резко возросшую селективность: выход пероксида водорода составил менее 1,2 %, что более чем втрое ниже по сравнению с чисто железными образцами. Более того, ток восстановления $H_2O_2$ на FeCu-N-C при потенциалах выше 0,4 В примерно на 6 % превышал показатель Fe-N-C. Ускоренные стресс-тесты (10 000 циклов) подтвердили долговечность биметаллической системы: падение полуволнового потенциала составило лишь 15

мВ против 30 мВ у Fe-N-C. В этой статье [133] авторы предлагают биметаллический катализатор Cu/Zn-NC, содержащий пары центров Cu-$N_4$ и Zn-$N_4$ на азот-легированной углеродной матрице. Материал демонстрирует отличную активность в РВК (начальный и полуволновой потенциалы равны 0,98 В и 0,83 В, соответственно) и исключительную стабильность – после 10 000 циклов деградация практически отсутствует, что превосходит как современные Pt/C-катализаторы, так и большинство известных неплатиновых одноатомных систем. Создан новый трехкомпонентный катализатор, в котором на высокографитизированном углеродном носителе одновременно закреплены два типа активных центров: атомарно-дисперсные димеры кобальта, координированные с азотом ($Co_2$-$N_6$) и одиночные центры железа ($FeN_4$) [134]. Материал $Co_2$/ Fe-N@ CHC по активности в реакции восстановления кислорода превосходит как монокомпонентные аналоги (только $Co_2$-$N_6$ или только $FeN_4$), так и коммерческую платину. Его потенциал полуволны достигает 0,915 В, что заметно выше показателей Pt/C (0,868 В), Fe-N@ CHC (0,894 В), $Co_2$-N@ CHC (0,880 В) и большинства известных катализаторов из недрагоценных металлов. В работе [135] предложен трифункциональный композитный материал Cu@FeEu-N-C/pCN (пористый графитоподобный нитрид углерода). Восстановление кислорода протекает преимущественно по высокоэффективному четырехэлектронному пути (число переноса электронов n = 3,32) с минимальным образованием побочного пероксида водорода. Ключевую роль в повышении эффективности играет пористый нитрид углерода, который улучшает электропроводность, дисперсность и доступность активных центров, а также облегчает перенос электронов.

### 1.4.4 Металлорганические каркасные структуры

Металлорганические каркасные структуры (MOF) в последние годы рассматривается как одна из наиболее универсальных платформ для направленного синтеза электрокатализаторов реакции восстановления кислорода. Их ключевое преимущество заключается в том, что структура MOF формируется на молекулярном уровне, что позволяет заранее задавать пространственное

распределение металлических центров и азотсодержащих лигандов [136]. Благодаря богатому содержанию органических лигандов и координационно связанных атомов металлов MOF при термической обработке (например, пиролизе) легко превращаются в нанопористые углеродные матрицы, несущие активные металлические центры. Такие структуры являются исключительно многообещающей основой для получения металл-углеродных гибридов и нанокомпозитов [105,137].

Наиболее изученными MOF структурами являются цеолитоподобные имидазолатные каркасы (ZIF), особенно ZIF-8 (на основе цинка и 2-метилимидазола) и ZIF-67 (на основе кобальта) [138]. При пиролизе ZIF-8 атомы цинка, имеющие низкую температуру кипения, испаряются при высоких температурах (> 800 ℃), что способствует формированию развитой микропористой структуры углерода [139]. Введение в ZIF-8 дополнительных источников металлов (Fe, Co, Mn) позволяет получить материалы с атомарно-распределенными центрами Fe-$N_x$ и Co-$N_x$, встроенными в углеродную матрицу. В работе Zhang с соавторами [140] был успешно синтезирован новый стержневидный MOF на основе гидразина гидрата и ацетилацетоната кобальта (Co-MOF), характеризующийся тетраэдрической координационной структурой Co-$N_4$ и высоким содержанием кобальта. При пиролизе этого MOF были получены материалы Co@N-CNT, представляющие собой наночастицы кобальта, инкапсулированные в азот-легированные углеродные нанотрубки. Данный катализатор продемонстрировал выдающуюся активность в РВК с полуволновым потенциалом 0,88 В отн. RHE. Здесь [141] описан высокоэффективные мезопористый электрокатализатор FeCo/NC для восстановления кислорода, синтезированный пиролизом биметаллического металлоорганического каркаса. Материал содержит наночастицы сплава железа и кобальта, закрепленные в азот-легированной углеродной матрице. Благодаря оптимальной доступности биметаллических активных центров и продуманной структуре образец $Fe_{0,25}Co_{0,75}$/NC-800 демонстрирует многообещающую электрокаталитическую активность и превосходную стабильность. Его показатели – потенциал полуволны

0,86 В, потенциал начала реакции 0,99 В и предельная плотность тока 6,01 мА/см$^2$ значительно превосходят соответствующие характеристики монометаллических аналогов, биметаллических образцов с иным соотношением металлов, а также коммерческого Pt/C. В представляемой статье [142] авторы сообщают о создании трехмерного звездообразного гибридного MOF-материала, в котором объединены кобальт-легированные ZIF-8 и ZIF-L. Этот композит служит новым прекурсором для синтеза одноатомного кобальтового катализатора (CoSA-N-C), обладающего уникальной координационной структурой Co-$N_3$C – в отличие от традиционных центров Co-$N_4$, типичных для продуктов пиролиза ZIF-8. В кислотной среде катализатор демонстрирует полуволновой потенциал 0,790 В (всего на 15 мВ меньше, чем у Pt/C). По совокупности характеристик этот CoSA-N-C входит в число лучших известных одноатомных катализаторов.

Несмотря на впечатляющий прогресс в области разработки M-N-C и MOF-материалов, и достижения каталитической активности, сопоставимой с платиновыми аналогами существует ряд общих проблем для пиролизированных систем. Главная из них – гетерогенность активных центров. Процесс высокотемпературного пиролиза часто приводит к формированию материалов с широким распределением типов центров (M-$N_3$, M-$N_4$, M-$N_5$), наличию неактивных металлических наночастиц и плохой воспроизводимости результатов [143]. Это затрудняет масштабное производство и точную оценку свойств материала. Кроме того, для достижения высокой активности требуется очень высокая степень пиролиза, что может приводить к ухудшению механической прочности и пористости материала.

### 1.4.5 Биополимерные координационные системы

В контексте поиска решений для проблемы стоимости и стабильности платиновых катализаторов, переход к исследованию биополимерных систем открывает качественно новый этап в разработке катализаторов реакции восстановления кислорода. Этот переход обусловлен не только требованиями экономики и устойчивого развития, но и ключевыми преимуществами природных

полимеров как матриц для стабилизации ионных и наноразмерных форм металлов. Наличие регулярно расположенных функциональных групп, способность к образованию трехмерных гелиевых структур и хелатных комплексов, а также возобновляемость и биоразлагаемость делают биополимеры уникальной платформой для создания каталитических материалов нового поколения [144,145].

В электрокатализе РВК биополимеры выполняют несколько ключевых функций: выступают в роли координационной матрицы, формирующей определенное лигандное окружение вокруг ионов металлов; служат стабилизаторами для наночастиц, предотвращая их агрегацию; после термической обработки могут трансформироваться в азот- и углеродсодержащие проводящие матрицы, аналогичные M-N-C материалам [146]. Среди многообразия природных полимеров наибольший интерес для катализа РВК представляют хитозан, альгинат, целлюлоза и ее производные, а также пектин, каждый из которых обладает уникальным набором координационных и структурных характеристик.

Хитозан – линейный полисахарид, получаемый деацетилированием хитина, второго по распространенности природного полимера после целлюлозы. Уникальность хитозана для РВК обусловлена наличием в его структуре первичных аминогрупп ($-NH_2$), которые придают полимеру поликатионные свойства в кислых средах и обеспечивают высокую комплексообразующую способность по отношению к ионам переходных металлов [147]. В последние годы хитозан активно исследуется как прекурсор для синтеза азот-легированных углеродных материалов с атомарно-распределенными металлическими центрами. Преимущество хитозана заключается в том, что он одновременно выступает источником углерода и азота, а его аминогруппы способны хелатировать ионы металлов еще на стадии формирования прекурсора, обеспечивая равномерное распределение активных центров в объеме будущего катализатора [145,146]. В работе Wang с соавторами [145] был реализован оригинальный подход к синтезу кобальт-содержащих катализаторов на основе хитозана. Авторы получили кобальт-хелатированный сшитый иминными связями хитозан (Co-ICCA) через реакцию основания Шиффа между терефтальдегидом и хитозаном в присутствии хлорида

кобальта. При последующем пиролизе Co-ICCA трансформировался в катализатор Co-N-C, легированный кобальтом и азотом. В составе единичной ячейки топливного элемента этот катализатор достиг максимальной плотности мощности 221 мВт/см$^2$, что составило 77,5 % от показателя коммерческого Pt/C (285 мВт/см$^2$). Другое направление использования хитозана в катализе РВК связано с формированием гибридных оксидных композитов на углеродной матрице, полученной из хитозана. Irfan с коллегами [148] синтезировали тройной гибридный композит $Fe_3O_4$-$Mn_3O_4$/C методом соосаждения с использованием углеродного материала, полученного пиролизом хитозана. Исследование показало, что синтезированный композит обладает четко выраженным пиком восстановления кислорода при -0,578 В в 0,5 М КОН и демонстрирует высокую устойчивость к метанолу, что делает его перспективным катодным материалом для метанольных топливных элементов.

Целлюлоза – наиболее распространенный природный полимер на Земле, представляющий собой линейный полисахарид из остатков β-D-глюкозы. В естественной форме целлюлоза не содержит функциональных групп, способных к эффективной координации ионов металлов, что ограничивает ее прямое использование в качестве матрицы для катализаторов РВК. Однако химическая модификация целлюлозы позволяет вводить карбоксильные, амино- или тиольные группы, придающие ей хелатирующие свойства. В работе [149] предложен двухстадийный синтез к получению азот-легированных безметалловых электрокатализаторов реакции восстановления кислорода на углеродной основе. Методика включает гидротермальную карбонизацию целлюлозы с последующей высокотемпературной обработкой полученного материала в среде аммиака. Наилучшие показатели продемонстрировал материал, синтезированный в атмосфере аммиака при 800 °C: потенциал полуволны в РВК 0,81 В и обеспечивает плотность тока 1 мА/см$^2$ при 0,83 В относительно RHE. В качестве альтернативного подхода предлагается получение углеродных нановолокон из композитных прекурсоров на базе природной целлюлозы и поливинилбутирала с применением несложной трехстадийной методики: электропрядение, карбонизация и

последующая активация гидроксидом калия [150]. Сочетание значительной удельной поверхности, большого объема пор, обеспечиваемого обилием микропор, и высокой концентрации активных центров придает полученным нановолокнам впечатляющие каталитические свойства. Материал, используемый в качестве безметаллового и нелегированного углеродного катализатора PBK, достигает потенциала полуволны 0,76 В отн. RHE. Liu с коллегами с применением простого и экологически безопасного метода синтезировали композитный материал $CoFe_2O_4$, нанесенный на углеродные нановолокна, источником которых служит бактериальная целлюлоза [151]. Следует подчеркнуть, что потенциал полуволны полученного материала демонстрирует отрицательное смещение всего лишь на 72 мВ в сравнении с коммерческим платиновым катализатором Pt/C. Рассчитанное среднее количество переносимых электронов в PBK составляет 3,90.

Пектин представляет собой один из наиболее сложных и структурно разнообразных природных биополимеров, являющийся основным компонентом клеточных стенок многих растений, особенно побочных продуктов сахарной свеклы и цитрусовых [152]. От четверти до половины сухой массы типичных клеточных стенок двудольных растений приходится именно на пектиновые вещества, что подчеркивает их биологическую значимость и доступность как возобновляемого сырья. В контексте настоящего исследования пектин привлекает внимание как уникальная координационная матрица, способная формировать устойчивые комплексы с ионами переходных металлов [153] благодаря регулярному расположению функциональных групп (карбоксильных -COOH и гидроксильных -OH) вдоль полимерной цепи [154]. В случае пектина это формирование происходит через карбоксильные группы, которые могут отрывать протон и образовывать прочные связи с ионом металла, обеспечивая его эффективное удержание в структуре. Такой процесс может происходить прямо в водной среде при комнатной температуре, что делает метод синтеза чрезвычайно простым и экологичным. Например, в работе [155] была продемонстрирована возможность in situ иммобилизации ультрадисперсных частиц меди на

поверхности пектинового геля, что обеспечивает равномерное распределение активных центров и максимальную доступность для реагентов.

### 1.4.6 Стабилизация металлических наночастиц

Металлические наночастицы занимают уникальное положение в катализе благодаря своим свойствам, обусловленным размером частиц, которые принципиально отличаются от свойств как отдельных атомов, так и объемных материалов. Уменьшение размера до нанометрового диапазона (1-10 нм) приводит к резкому увеличению поверхностных атомов, изменению электронной структуры и появлению высококоординированных и низкокоординированных центров, которые могут выступать в роли активных центров в каталитических реакциях, включая реакцию восстановления кислорода [156,157]. Однако эта же высокая поверхностная энергия, обеспечивающая каталитическую активность, делает наночастицы термодинамически нестабильными и склонными к спонтанной агрегации с образованием более крупных, термодинамически выгодных, но каталитически менее активных агломератов [158,159].

Проблема стабилизации наночастиц является основной для их практического применения в катализе. Эволюция подходов к решению этой проблемы прошла путь от простых электростатических методов [160,161] к сложным полимерным и супрамолекулярным системам [162], позволяющим не только предотвращать агрегацию, но и контролировать размер, форму, электронные свойства и доступность активной поверхности наночастиц [163]. Например, в работе [164] Scurti с соавторами было детально исследовано влияние поливинилового спирта на морфологию и каталитическую активность наночастиц золота, нанесенных на углеродный носитель. Авторы показали, что поливиниловый спирт эффектно контролирует размер наночастиц в процессе синтеза, однако его присутствие на поверхности может частично блокировать активные центры, снижая каталитическую активность в реакциях жидкофазного окисления. Здесь [165] авторы изучили формирование платиновых нанокубов и их каталитическую активность в РВК, а также стабильность структуры при использовании двух разных

стабилизаторов: олеиламина и поливинилпирролидона (ПВП). Образцы, стабилизированные олеиламином, обладают заметно большей электрохимически активной площадью поверхности и лучшими показателями в окислительно-восстановительной реакции, чем частицы с ПВП. Однако стресс-тесты выявляют обратную картину: при многократном циклировании наночастицы с олеиламином быстро теряют структурную целостность. Разрушение исходной морфологии выражается в переходе от кубической формы к почти сферической. В то же время образцы с ПВП по большей части сохраняют первоначальную форму за счет надежного защитного слоя. Данное исследование [166] направлено на выяснение того, как природа стабилизирующего агента влияет на характеристики металлических наночастиц PdCo, применяя три типа стабилизаторов: цетилтриметиламмонийбромид (CTAB), гексаметилентетрамин (HMTA) и их смесь (CTAB-HMTA). Эксперименты показали, что наилучшие результаты дает HMTA, катализатор PdCo-H/RGO характеризуется самыми мелкими, наиболее однородными по форме и равномерно распределенными по поверхности носителя частицами PdCo. PdCo-H/RGO обеспечивает протекание РВК преимущественно по прямому четырехэлектронному механизму (число электронов 3,64). Тестирование на долговременную стабильность выявило относительно высокую устойчивость катализатора, величина отрицательного сдвига потенциала полуволны составила 57,6 мВ.

В супрамолекулярной химии сформировалось самостоятельное направление, связанное с использованием макроциклических соединений – каликсаренов. Каликсарены являются хорошо известным классом макроциклических соединений, которые широко используются в сенсорике и в разделительной технике [167-172]. Эти соединения обычно получают конденсацией фенольных производных (таких как фенол, резорцин или пирогаллол) с альдегидами, в результате чего образуются циклические структуры, состоящие из фенольных единиц, связанных метиленовыми мостиками, полученными из альдегидов. Каликсарены на основе резорцина и пирогаллола обладают более высокой функциональностью, по сравнению с классическими аналогами на основе фенола. Присутствие нескольких

гидроксильных групп на верхнем ободе позволяет вводить до 8 (в случае каликсаренов на основе резорцина) и до 12 (каликсарены на основе пирогаллола) функциональных групп, что делает их универсальной платформой для размещения нескольких функциональных фрагментов в четко определенной пространственной конфигурации. Кроме того, гидроксильные группы в резорциновых единицах могут подвергаться внутримолекулярному сшиванию, что приводит к образованию более жестких кавитандов. В таких случаях дальнейшая функционализация может быть достигнута путем замещения в орто-положениях резорциновых единиц.

Благодаря своим уникальным структурным особенностям и способности организовывать функциональные группы, каликсарены широко используются для стабилизации металлических наночастиц (MNP) и создания композитных функциональных материалов [173-175]. Следует отметить, что применение каликсаренов для стабилизации металлических наночастиц в контексте реакции восстановления кислорода в ПОМТЭ является новой и малоизученной областью.

Настоящая диссертационная работа посвящена исследованию двух типов перспективных электрокатализаторов для РВК в протонообменных мембранных топливных элементах: палладиевых наночастиц, стабилизированных каликс[4]резорцинаренами и биополимерных композиций пектата натрия с ионами меди и кобальта. Первый тип системы представляет стратегию частичного сохранения металла платиновой группы при повышении эффективности использования металлической фазы. Выбор палладия связан как с его принадлежностью к металлам платиновой группы и способностью проявлять каталитическую активность в РВК, так и с экспериментальной возможностью получения его металлических наночастиц в присутствии выбранных каликс[4]резорцинаренов. Каликс[4]резорцинарены в данном случае выполняют функцию стабилизирующего агента, способного ограничивать агрегацию частиц и влиять на взаимодействие поверхности металла с реагентами. Сравнение каликс[4]резорцинаренов с анионными карбоксилатными и катионными пиридиниевыми группами позволяет оценивать влияние заряда и природы функциональных групп на свойства палладиевой фазы. Вторая система –

композиции пектата натрия с ионами меди и кобальта – реализует подход к созданию металлсодержащих каталитических центров на основе природного полимера и исключает необходимость использования металлов платиновой группы. Выбор пектата натрия в качестве биополимерной матрицы обусловлен его доступностью, биосовместимостью и способностью образовывать прочные координационные соединения с ионами металлов, что позволяет создавать прочные каталитически активные центры на молекулярном уровне.

Таким образом, актуальность настоящей работы определяется необходимостью поиска каталитических систем, способных обеспечить эффективное протекание РВК при одновременном снижении зависимости ПОМТЭ от платиновых металлов. В работе рассматриваются два принципиально различных пути решения этой задачи: сохранение металлической нанофазы металла платиновой группы при уменьшении количества и повышение эффективности использования металла за счет супрамолекулярной стабилизации и полный переход к доступным переходным металлам, закрепленным в природной полимерной матрице. Особую актуальность работе придает то, что каликс[4]резорцинарен-стабилизированные палладиевые наночастицы и металл-пектатные композиции на основе Cu и Co не получили систематического исследования в условиях работы протонообменных мембранных топливных элементов, вследствие чего сведения об их реальной эффективности и возможностях практического применения остаются ограниченными.

# ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

## 2.1 Исходные реагенты и материалы

В работе были использованы следующие реагенты: композиции пектата натрия с переходными металлами (Cu-NaPG, Co-NaPG) с различной степенью замещения ионов натрия на ионы меди и кобальта (5, 10, 15, 20, 25%), наночастицы палладия, стабилизированные додецилкарбокси-тетрагидроксибутилкаликс[4]резорцинареном Pd-[ CA($C_4$OH-3COONa)$_4$] и тетраметилбиспиридиниумэтилен-тетрагидроксибутил-каликс[4]резорцинарен кавитандом Pd-[CA($C_4$OH-bpe)$_4$], деионизированная вода с удельным сопротивлением 18,2 МОм·см (полученная на установке Simplicity®UV), изопропиловый спирт (хч, CAS № 67-63-0, ЭКОС-1), 10 мас. % раствор Nafion (приобретён у фирмы Sigma Aldrich, Сент-Луис, Миссури, США), серная кислота $H_2SO_4$ (Sigma Aldrich). В качестве дисперсного углеродного материала использовали углеродную сажу (Vulcan XC-72). Также применяли коммерческий платиновый катализатор Pt/C, представляющий собой 20 мас. % платины, нанесенной на углеродный носитель Vulcan XC-72.

## 2.2 Состав и приготовление каталитических чернил

В качестве дисперсионной среды для подготовки каталитических чернил использовали деионизированную воду 18,2 МОм·см (Simplicity®UV) и изопропиловый спирт (ИПС, хч). Объемное соотношение вода : ИПС составляло 1 : 1, что обеспечивало быстрое испарение растворителя при сушке и образование однородной тонкой пленки без растрескивания.

В качестве протонпроводящего связующего материала использовали раствор иономера Nafion (10 мас. %). Nafion представляет собой ионообменную мембрану на основе перфторированного сульфополимера. Ее структура образована непрерывной гидрофобной фазой из фторуглеродных фрагментов -($CF_2$)n- с равномерно распределенными в ней гидрофильными участками, образованными

сульфоновыми группами -$SO_3H$. Nafion формирует протонпроводящую матрицу, обеспечивая трехфазную границу «катализатор-электролит-газ», и одновременно выполняет функцию связующего, предотвращающего отслаивание каталитического слоя от стеклоуглеродного электрода.

Стандартная методика приготовления чернил для исследуемых катализаторов (Cu(n%)-NaPG, Co(n%)-NaPG, Pd-[CA($C_4$OH-3COONa)$_4$], Pd-[CA($C_4$OH-bpe)$_4$]) состояла из следующих стадий. В пластиковую пробирку объемом 5 мл помещали точную навеску катализатора (5 мг ± 0,1 мг) и углеродной сажи (20 мг ± 0,1 мг). Далее добавляли 1 мл деионизированной воды, 1 мл ИПС и 200 мкл 10 мас. % раствора Nafion. После чего пробирку закрывали и подвергали ультразвуковой обработке в ультразвуковой ванне (ULTRASONIC CLEANER, 50 кГЦ, 60 Вт) в течение 2 часов при комнатной температуре.

## 2.3 Нанесение каталитических чернил

Для обеспечения воспроизводимой адгезии каталитического слоя и исключения влияния микрогеометрии электрода на результаты измерений, поверхность стеклоуглеродного (СУ) электрода (диаметр 3,0 мм, Basic) подвергали стандартизированной процедуре механической полировки. Электрод полировали на микроволокнистой ткани с использованием водной суспензии оксида алюминия с размером частиц 0,3 мкм. Далее электрод промывали деионизированной водой и ИПС для удаления остаточных абразивных частиц. Затем аликвоту свежеприготовленных и предварительно перемешанных чернил объемом 20 мкл аккуратно наносили на полированную поверхность стеклоуглерода в виде единой капли и сушили при комнатной температуре до испарения растворителя.

## 2.4 Трехэлектродная электрохимическая ячейка

Все электрохимические исследования проводили в стеклянной трехэлектродной ячейке. В качестве рабочего электрода использовали стеклоуглеродный электрод диаметром 3 мм, впрессованный в фторопластовую

цилиндрическую трубку. Выбор стеклоуглерода в качестве материала подложки продиктован его высокой химической инертностью в кислых средах и хорошей адгезией к нему тонких каталитических пленок. Вспомогательным электродом служил платиновый электрод диаметром 1 мм, а электродом сравнения – насыщенный хлоридсеребряный электрод (Ag/AgCl). Электрохимические измерения в кислой среде проводили в водном растворе серной кислоты 0,5 М $H_2SO_4$. Все растворы для электрохимии насыщали газами высокой частоты: аргоном (Ar, 99,00 %) для создания инертной атмосферы и кислородом ($O_2$, 99,999 %) для измерения активности катализаторов в реакции восстановления кислорода. Перед началом и по окончании каждого эксперимента электрохимическую ячейку тщательно промывали деионизированной водой.

## 2.5 Методы исследования

Для исследования состава, структуры, морфологии и физико-химических свойств полученных каталитических материалов использовали комплекс современных физико-химических и электрохимических методов, включающий электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), атомно-силовую микроскопию (АСМ), просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ), динамическое рассеяние света (ДРС) и определение ζ-потенциала, инфракрасную (ИК) и ультрафиолетовую (УФ) спектроскопию, рентгенофазный анализ (РФА), циклическую вольтамперометрию (ЦВА), метод вращающегося дискового электрода (ВДЭ), электрохимическую импедансную спектроскопию (ЭИС), а также испытания каталитических материалов в протонообменном мембранном топливном элементе (ПОМТЭ).

### 2.5.1 Циклическая вольтамперометрия

Циклическая вольтамперометрия представляет собой один из наиболее универсальных и информативных методов электрохимического анализа, позволяющий в рамках одного эксперимента получать сведения о кинетике

гетерогенных электронных переходов, адсорбционных процессах, обратимости электродных процессов и механизмах сопряженных химических реакций. Метод основан на линейной развертке потенциала рабочего электрода между двумя заданными пределами с одновременной регистрацией тока, протекающего через электрод, как функции приложенного потенциала. Получаемая зависимость *I(E),* называемая циклической вольтамперограммой, содержит характеристические пики фарадеевских процессов (окисления/восстановления компонентов системы) и ток заряжения двойного электрического слоя, что в совокупности позволяет идентифицировать электроактивные центры катализатора.

В типичном эксперименте ЦВА потенциал рабочего электрода линейно изменяется от начального до конечного значения потенциала и обратно с постоянной скоростью развертки $\upsilon = dE / dt$ ($В \cdot с^{-1}$). Регистрируемый ток I как функция приложенного потенциала E для простого обратимого процесса $O_x + ne^- \leftrightarrow Red$ характеризуется наличием катодного и анодного пиков, форма и положение которых определяются термодинамическими и кинетическими параметрами редокс-системы.

Регистрацию ЦВА-кривых проводили в водном растворе 0,5 М $H_2SO_4$ при комнатной температуре со скоростью циклической развертки потенциала 50 мВ/с с использованием потенциостата Elins P-45X. В контексте настоящей диссертационной работы метод ЦВА применялся в двух различных и взаимодополняющих режимах, реализуемых путем последовательной регистрации вольтамперограмм в инертной атмосфере аргона и в кислородсодержащей среде. ЦВА в инертной среде регистрировали в электролите, предварительно деаэрированном аргоном высокой чистоты (99,00 %) в течение 20 минут. Важная функция измерений в аргоне состояла в подтверждении природы катодного пика, наблюдаемого в кислородной среде. Отсутствие какого-либо катодного сигнала в области потенциалов восстановления кислорода в деаэрированном электролите служило прямым и однозначным доказательством того, что пик, регистрируемый в насыщенном кислородом растворе, действительно является пиком восстановления именно молекулярного кислорода. Данная методика – регистрация

вольамперограмм последовательно в инертной и реакционной газовых средах – является общепринятым стандартом при электрохимических исследованиях.

Регистрацию циклических вольтамперограмм в электролите, насыщенном кислородом ($O_2$, 99,999 %), осуществляли непосредственно после завершения цикла измерений в аргоне, не изменяя положения электродов и состояния рабочей поверхности. Данный подход обеспечивал максимальную сопоставимость фоновых и рабочих кривых. В кислородсодержащем электролите в катодной области потенциалов появлялся необратимый катодный пик восстановления кислорода, отсутствовавший в инертной среде. Потенциал этого пика и его ток служили интегральными показателями электрокаталитической активности материала в РВК: чем более положителен потенциал пика и чем выше пиковый ток, тем эффективнее катализатор.

Для анализа кинетики катодного восстановления кислорода на электрокатализаторах была исследована зависимость катодного пикового тока $I_n$ от скорости наложения потенциала $\upsilon$ в диапазоне 25 мВ/с-250 мВ/с с применением уравнения Рендлса-Шевчика:

$$I_{\text{п}} = 0{,}4463nFAC^0\sqrt{\frac{nF\upsilon D}{RT}}, \qquad (2.1)$$

где $I_n$ – предельный пиковый ток (А), $n$ – число электронов, участвующих в электрохимическом процессе, $F$ – постоянная Фарадея (96485 Кл·моль$^{-1}$), $A$ – геометрическая площадь поверхности электрода (см$^2$), $C^0$ – объемная концентрация электроактивного вещества (моль·см$^{-3}$), $D$ – коэффициент диффузии (см$^2$·с$^{-1}$), $\upsilon$ – скорость развертки потенциала (В·с$^{-1}$), $R$ – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$), $T$ – абсолютная температура (К). Для стандартных условий (Т = 298 К) уравнение (2.1) преобразуется к удобному для практического использования виду:

$$I_{\text{п}} = (2{,}69 \times 10^5)n^{3/2}AC^0\sqrt{D\upsilon}, \qquad (2.2)$$

Данная линейная зависимость является важнейшим критерием, позволяющим установить природу контроля электродного процесса (диффузионный, адсорбционный, кинетический). Ток, регистрируемый при

переносе электронов в ходе реакции восстановления кислорода, может иметь три составляющие. Если скорость процесса лимитируется доставкой электроактивного вещества к поверхности электрода, то измеряемый ток имеет диффузионную природу. В тех случаях, когда скорость определяется стадиями, не связанными с массопереносом, например, скоростью химической реакции, в системе протекает кинетический (фарадеевский) ток. Кроме того, при существенном вкладе поверхностных явлений возникает адсорбционный ток. Следует отметить, что процесс может протекать в смешанном режиме, включающем все перечисленные составляющие. В условиях диффузионного контроля массопереноса предельный ток линейно зависит от квадратного корня из скорости развертки потенциала.

Для уточнения природы предельного тока в вольтамперометрических измерениях прибегают к анализу с использованием критерия Семерано. Его суть сводится к построению графика в координатах $lgI_n$ от $lg\upsilon$, где $I_n$ – предельный ток, $\upsilon$ – скорость развертки потенциала. Полученная линейная зависимость описывается уравнением $lgI_n = x \cdot lg\upsilon + const$, а тангенс угла наклона x (коэффициент Семерано) несет информацию о лимитирующей стадии процесса. Теоретическое значение x = 0,5 соответствует диффузионному механизму массопереноса, тогда как отклонения от этой величины указывают на вклад кинетических или адсорбционных факторов.

### 2.5.2 Вращающийся дисковый электрод

Метод вращающегося дискового электрода в сочетании с линейной разверткой потенциала является общепринятым стандартом для количественного исследования кинетики реакции восстановления кислорода на электрокатализаторах различной природы. Достоинство ВДЭ заключается в возможности создания строго определенных и теоретически описываемых гидродинамических условий доставки растворенного реагента (кислорода) к поверхности электрода, что позволяет надежно разделить вклады кинетического перенапряжения и диффузионного массопереноса, а также определить число электронов, переносимых в реакции восстановления молекулы кислорода.

Для определения числа электронов, участвующих в РВК, регистрацию линейных вольтамперных кривых проводили в водном растворе серной кислоты 0,5 М $H_2SO_4$ (электролит предварительно насыщали кислородом высокой чистоты барботированием в течение 20 минут) при различных скоростях вращения электрода $\omega$. Число электронов рассчитывали по уравнению Коутецкого-Левича:

$$1/I = 1/I_k + 1/I_d \,, \qquad (2.3)$$

где $I$ – ток на дисковом электроде; $I_k$ – кинетический ток, то есть ток, который наблюдался бы в отсутствие диффузионных ограничений (при $\omega \to \infty$); $I_d$ – предельный диффузионный ток. $I_d$ можно рассчитать по уравнению Левича:

$$I_d = 0{,}62nFD^{2/3}\upsilon^{-1/6}C^0\omega^{1/2} = B\omega^{1/2} \,, \qquad (2.4)$$

где $n$ – число электронов, переносимых на молекулу $O_2$, $F$ – постоянная Фарадея (96485 Кл·моль$^{-1}$), $D$ – коэффициент диффузии кислорода в электролите, $\upsilon$ – кинематическая вязкость раствора, $C^0$ – равновесная концентрация растворенного $O_2$, $\omega$ – угловая скорость вращения (рад·с$^{-1}$), связанная с частотой вращения электрода $f$ (об/мин) соотношением $\omega = 2\pi f / 60$. Коэффициент $B$ объединяет все константы и является инвариантом для данного электролита и температуры при фиксированном $n$.

Подставив уравнение (2.4), уравнение (2.3) можно представить следующим образом:

$$1/I = 1/I_k + 1/B\omega^{1/2} \,, \qquad (2.5)$$

График зависимостей обратного тока $1/I$ от обратной величины квадратного корня частоты вращения электрода $1/\omega^{1/2}$ представляет собой прямую линию. Кинетический ток $I_k$ равен обратной величине отрезка, отсекаемый этой прямой на оси ординат. Значение коэффициента $B$ находили по тангенсу угла наклона линейной зависимости $1/I$ от $1/\omega^{1/2}$. На основе полученного коэффициента рассчитывали количество электронов $n$, участвующих в процессе.

### 2.5.3 Протонообменный мембранный топливный элемент

Каталитические чернила для испытания в протонообменном мембранном топливном элементе (ПОМТЭ) готовили по следующей методике: навеску катализатора (4 мг) и 40 мг сажи Vulcan XC-72 смешивали с 1,5 мл изопропилового спирта и 1,5 мл деионизированной воды. Полученную суспензию диспергировали ультразвуком в течение 15 минут, после чего вводили 320 мкл 10 мас. % раствора Nafion (Aldrich) и продолжали ультразвуковую обработку еще 1 час. Чернила коммерческого катализатора E-TEK (Pt/C) готовили аналогичным образом: 20 мг E-TEK диспергировали в 8,4 мл изопропилового спирта в течение 15 минут под действием ультразвука, затем добавляли 81 мкл раствора Nafion (10 мас. %) и вновь обрабатывали ультразвуком.

Полученные чернила наносили на газодиффузионный слой (ГДС) углеродной бумаги Sigracet® 25CC. Мембранно-электродные блоки (МЭБ) формировали методом горячего прессования ГДС с обеих сторон мембраны Nafion® 115 при температуре 90 °C и усилии ~300 фунтов, время выдержки составляло 4 минуты. Поляризационные кривые регистрировали на ручной испытательной станции ElectroChem (США), оснащенной системой контроля расхода и давления газа MTS-A-150 и электронной нагрузкой ECL-150. Загрузка исследуемого катализатора и платины составляла 1 мг/см$^2$ (для Pt/C это соответствовало 5 мг катализатора на 1 см$^2$). Площадь МЭБ – 1 см$^2$. Испытания МЭБ проводили стандартной топливной ячейке ПОМТЭ площадью 1 см$^2$ производства ElectroChem Inc. (кат. № FC-01-02). В ходе снятия поляризационных кривых нагрузку ступенчато увеличивали, начиная от напряжения холостого хода до максимального напряжения.

### 2.5.4 Электронный парамагнитный резонанс

Исследование методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) выполняли на спектрометре Bruker Elexsys E-500 (X-диапазон, частота модуляции магнитного поля 100 кГц). Для количественного анализа спектральных

характеристик, таких как g-фактор, ширина линии $\Delta Hpp$ и интегральная интенсивность, в качестве внешнего стандарта использовали образец DPHH. С целью учета различий в навесках и содержании парамагнитных центров, измеренную интенсивность сигналов нормировали на массу образца и концентрацию меди.

### 2.5.5 Атомно-силовая микроскопия

Морфологию поверхности катализаторов изучали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Измерения выполняли на сканирующем зондовом микроскопе MultiMode V (Veeco, США) в прерывисто-контактном режиме с использованием прямоугольных кремниевых кантилеверов RTESP (Veeco), характеризующихся резонансной частотой 250-350 кГц и радиусом закругления зонда 10-13 нм. Запись АСМ-изображений осуществляли с пространственным разрешением 512×512 точек при скорости сканирования 1 Гц. Для подавления внешних акустических и механических помех применяли антивибрационную систему SG0508 с азотной подкачкой, эффективно гасящую колебания с частотами от 0,5 Гц.

Пробоподготовка включала диспергирование раствора катализаторов в смеси изопропилового спирта и воды (объемное соотношение 1:1) с помощью ультразвуковой ванны. Полученную дисперсию наносили на подложку высокоориентированного пиролитического графита (HOPG) и высушивали до полного испарения растворителя.

### 2.5.6 Просвечивающая электронная микроскопия

Для приготовления образцов для просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) катализаторы диспергировали в растворителе изопропилового спирта с водой (соотношение 1:1) посредством обработки в ультразвуковой ванне. Из свежеприготовленного раствора отбирали каплю объемом 6 мкл и наносили ее на медную сетку (300 mesh), покрытую сплошным слоем формвара, упрочненного

углеродным напылением (Agar Scientific). Капля полностью перекрывала поверхность сетки. Процедуру нанесения проводили при комнатной температуре, после чего образец высушивали в муфельной печи при 80 °C. ПЭМ-изображения регистрировали на просвечивающем электронном микроскопе Hitachi HT7700 (Япония) при ускоряющем напряжении 100 кВ.

### 2.5.7 Динамическое рассеяние света и определение ζ-потенциала

Размеры наночастиц (гидродинамический диаметр) и величины ζ-потенциала измеряли методом динамического рассеяния света и электрофоретического рассеяния света на анализаторе ZetaSizer Nano (Malvern, Великобритания). Обработку данных проводили с помощью программного обеспечения Malvern Dispersion Technology (версия 5.10). Значение ζ-потенциала использовали для оценки поверхностных свойств частиц и их устойчивости в водной среде.

### 2.5.8 Инфракрасная спектроскопия

ИК-спектры регистрировали на спектрометре Tensor 27 (Bruker, Германия) в таблетках KBr в диапазоне 4000–400 $см^{-1}$.

### 2.5.9 Ультрафиолетовая спектроскопия

Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Lambda 25 (PerkinElmer, США). УФ-спектроскопию использовали для характеристики оптических свойств исследуемых соединений и анализа изменений спектров при формировании нанокомпозитных систем.

### 2.5.10 Рентгенофазный анализ

Фазовый состав и кристаллическую структуру образцов исследовали методом рентгенофазного анализа на мини-дифрактометре MD-10 («Радикон», Санкт-Петербург, Россия). Источником излучения служила рентгеновская трубка с

железным анодом (FeKα, λ = 1,93728 Å). Для калибровки использовали стандартный образец $Al_2O_3$ (корунд) с известной дифракционной картиной.

### 2.5.11 Электрохимическая импедансная спектроскопия

Измерения методом электрохимической импедансной спектроскопии проводили на потенциостате-гальваностате Р-45Х («Elins», Россия). Импедансные спектры регистрировали в диапазоне частот от 1 Гц до 50 кГц при напряжениях, соответствующих области максимальной мощности исследуемых катализаторов в мембранно-электродном блоке. Спектры представляли в виде диаграмм Найквиста и анализировали с использованием эквивалентной электрической схемы, включающей омическое сопротивление, сопротивление переносу заряда, элемент постоянной фазы и элемент Варбурга.

# ГЛАВА 3. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ МЕТАЛЛ-ПЕКТАТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ В РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

Для получения биополимерных композиций пектата натрия M-NaPG (M = Cu, Co) с различным содержанием ионов металла использовали цитрусовый пектин марки Classic C-401 производства Herbstreith & Fox (Нойенбюрг, Германия) (степень этерификации 65%). Синтез композиций проводили согласно методике, описанной в [176]. Схема синтеза представлена на Схеме 3.1.

Путем обработки цитрусового пектина NaOH при контролируемых значениях pH (pH 8,5–9,0) был получен пектат натрия (NaPG). Полученный пектат натрия служил исходным реагентом для получения металлокомплексов пектата натрия. Для этого использовали реакцию лигандного обмена, в процессе которого ионы $Na^+$ были замещены на катионы $M^{2+}$. Таким образом были получены координационные биополимеры на основе композиций пектата натрия с медью и кобальтом со следующими степенями замещения ионов металла: 5 %, 10 %, 15 %, 20 %, 25 %.

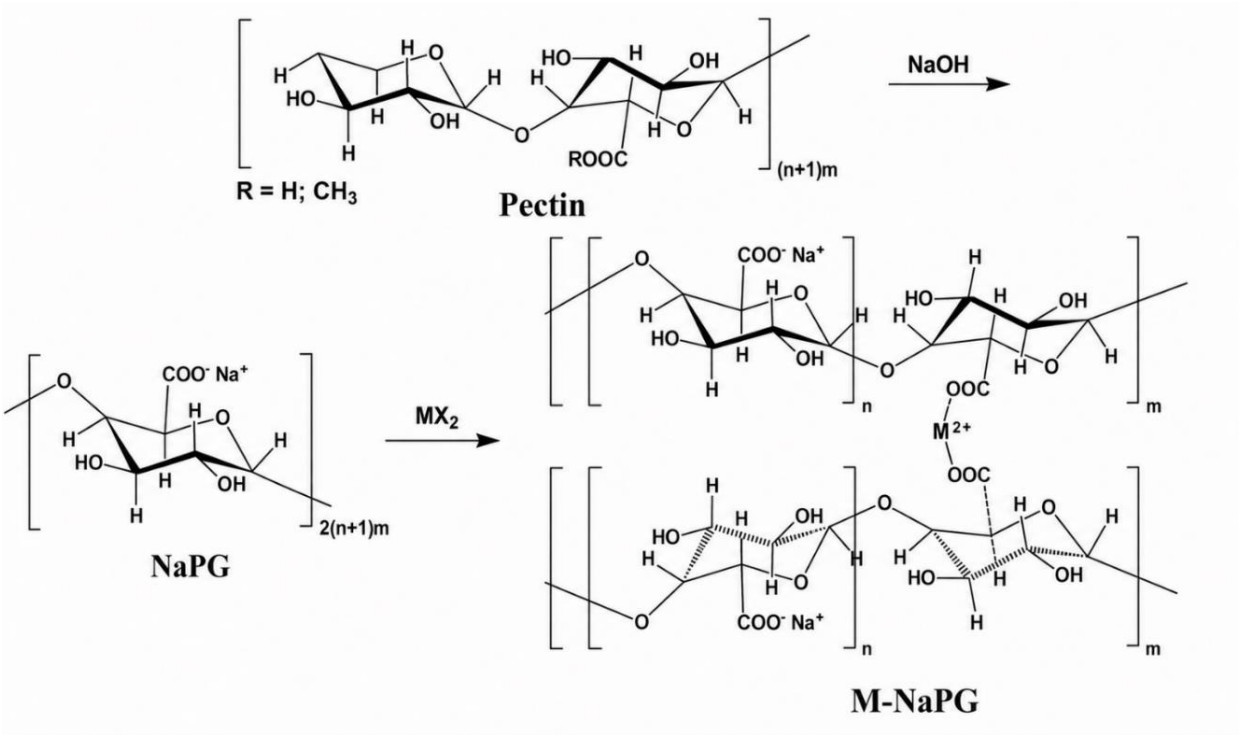



Схема 3.1 – Структура и синтез медных пектатных композиций

## 3.1 Медные пектатные композиции в реакции восстановления кислорода

### 3.1.1 Структура медных пектатных композиций и модель «яичной коробки»

Пектиновые полисахариды, в частности пектат натрия (NaPG), обладают уникальной способностью формировать упорядоченные надмолекулярные структуры при взаимодействии с двухвалентными катионами. Эта особенность обусловлена наличием в их составе блоков полигалактуроновой кислоты, которые выступают в роли полидентатных лигандов. Классической моделью, описывающей процесс комплексообразования, является модель «яичной коробки» (egg-box model). Изначально эта модель была предложена для альгинатов, однако впоследствии она была успешно адаптирована и для пектинов, что подтверждено многочисленными исследованиями.

Согласно данной модели, блоки полигалактуроновой кислоты, обогащенные остатками галактуроновой кислоты, претерпевают конформационные изменения, в результате которых формируются регулярные полости, напоминающие по форме «коробки». В эти полости происходит внедрение ионов металлов. Каждый ион металла координируется с карбоксильными группами соседних полимерных цепей, выступая в роли сшивающего агента. В результате формируется трехмерная пространственная сетка, стабилизированная как ионными, так и координационными взаимодействиями.

В настоящем исследовании особое значение приобретает взаимодействие ионов $Cu^{2+}$ с пектатными матрицами. В отличие от ионов щелочноземельных металлов ($Ca^{2+}$, $Sr^{2+}$, $Ba^{2+}$), которые образуют преимущественно ионные связи с карбоксильными группами, ион $Cu^{2+}$ проявляет склонность к образованию направленных ковалентных координационных связей. Это различие обусловлено электронной конфигурацией меди и ее способностью к сильному лигандному полю. Геометрия «яичной коробки» жестко диктует пространственное расположение лигандов (атомов кислорода карбоксильных групп) вокруг иона металла. Важнейшим аспектом является то, что регулярность структуры полимера обеспечивает идентичность координационного окружения для всех внедренных

ионов меди, при условии, что они расположены на достаточном расстоянии друг от друга, чтобы избежать межцентровых взаимодействий. Это предположение было проверено в работе с помощью метода ЭПР.

### 3.1.2 ЭПР-диагностика электронного строения и изоляции центров

Метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) оказался незаменимым инструментом для прямого зондирования локального окружения ионов $Cu^{2+}$ в матрице NaPG. Ион $Cu^{2+}$ имеет электронную конфигурацию $[Ar]3d^9$ с одним неспаренным электроном (S = 1/2), что делает его идеальным парамагнитным зондом и объектом для ЭПР-спектроскопии. На рисунке 3.1 представлены спектры ЭПР образцов Cu(n%)-NaPG в диапазоне концентраций от 5 до 25 % меди.

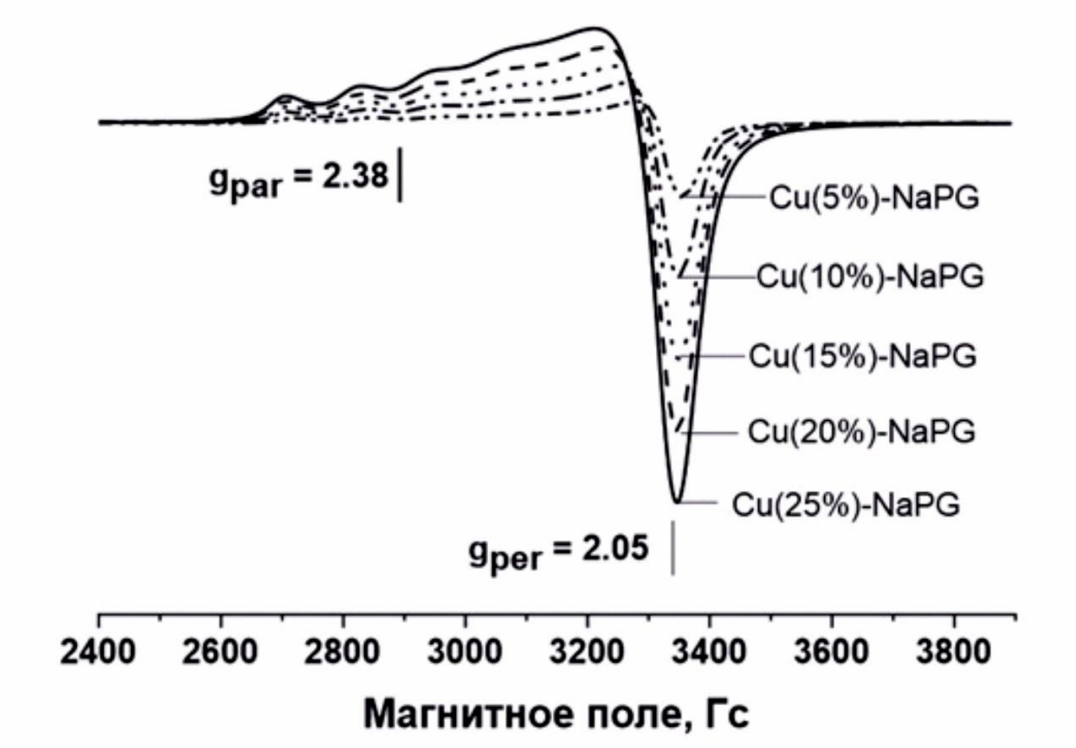



Рисунок 3.1 – Спектры ЭПР медных пектатных композиций Cu(n%)-NaPG при разных концентрациях иона меди

Все зарегистрированные спектры (Рисунок 3.1) характеризуются аксиальной симметрией, что проявляется в наличии двух компонентов g-тензора: $g_{\parallel} = 2{,}38$ и $g_{\perp}$

= 2,05. Такие значения являются типичными для иона $Cu^{2+}$, находящегося в тетрагонально искаженном октаэдрическом окружении. В такой координационной геометрии неспаренный электрон локализован на орбитали $d_{x^2-y^2}$, что и определяет наблюдаемую анизотропию. Характерное соотношение $g_{\parallel} > g_{\perp} > 2{,}0023$ однозначно указывает на реализацию эффекта Яна-Теллера.

Согласно теореме Яна-Теллера, для нелинейных молекул и комплексов с вырожденным основным электронным состоянием, каковым и является ион $Cu^{2+}$ ($3d^9$) в октаэдрическом поле, происходит спонтанное искажение геометрии. Это искажение снимает вырождение и понижает полную энергию системы. В случае меди это приводит к удлинению двух связей вдоль оси Z (аксиальные лиганды) и укорочению четырех связей в экваториальной плоскости. Именно эта тетрагональная дисторсия «запирает» ион меди в координационной полости, созданной полимерной цепью. Модель «яичной коробки» в данном случае выступает как структурный каркас, который не только предоставляет лиганды (карбоксильные группы кислорода), но и жестко фиксирует геометрию, благоприятную для проявления эффекта Яна-Теллера. Совокупность этих факторов объясняет высокую термодинамическую стабильность полученных композиций Cu(n%)-NaPG.

### 3.1.3 Зависимость от концентрации: доказательство изоляции центров

Ключевым результатом ЭПР-исследования является анализ зависимости спектральных параметров от концентрации ионов меди в матрице NaPG. Как видно из Таблицы 3.1, относительная интенсивность сигнала ЭПР (*I*) растет линейно с увеличением содержания меди. Экспериментальные значения $I_{n\%}/I_{5\%}$ (1,00; 1,99; 3,01; 3,91; 4,80) практически идеально совпадают с теоретической линейной зависимостью (1,00; 2,00; 3,00; 4,00; 5,00). Небольшие отклонения на высоких концентрациях могут быть связаны с микронеоднородностями распределения или частичным диполь-дипольным уширением.

Таблица 3.1 – Относительные интенсивности ЭПР-спектров и ширины линий композиций Cu(n%)-NaPG при различных концентрациях меди

| n(Cu), % | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 |
|---|---|---|---|---|---|
| $I_{n\%}/I_{5\%}$ **(эксп.)** | 1,00 | 1,99 | 3,01 | 3,91 | 4,80 |
| $I_{n\%}/I_{5\%}$ **(теор.)** | 1,00 | 2,00 | 3,00 | 4,00 | 5,00 |
| ***ΔHpp*, Гс** | 75 | 76 | 76 | 78 | 80 |

В то же время (*ΔHpp)* остается практически неизменной во всем диапазоне концентраций, составляя 75-80 Гс. Линейный рост интенсивности свидетельствует о том, что каждый добавленный ион меди становится активным парамагнитным центром, и доля ЭПР-активных центров не снижается с ростом концентрации. Постоянство ширины линии исключает наличие значимого спин-спинового взаимодействия (диполь-дипольного или обменного) между соседними ионами $Cu^{2+}$.

Если бы ионы меди образовывали кластеры или агрегаты, неизбежно наблюдалось бы существенное уширение линий из-за магнитного взаимодействия между неспаренными электронами соседних ионов. Отсутствие такого уширения является прямым доказательством того, что ионы $Cu^{2+}$ пространственно разделены и локализованы в индивидуальных, изолированных полостях полимерной матрицы. Оценивая расстояние между центрами по средней концентрации и известной плотности материала, можно заключить, что среднее расстояние между ионами меди составляет несколько нанометров – этого достаточно для подавления диполь-дипольного взаимодействия. Таким образом, ЭПР-данные предоставляют прямое экспериментальное подтверждение реализации модели «яичной коробки» в системе Cu(n%)-NaPG, где каждый ион меди находится в идентичном, изолированном окружении.

### 3.1.4 Электрохимическая активность медных пектатных композиций в реакции восстановления кислорода

Электрохимическое поведение модифицированных медными пектатными композициями Cu(n%)-NaPG (n = 5, 10, 15, 20, 25 %) электродов в реакции восстановления кислорода исследовано методом циклической вольтамперометрии. Запись циклических вольтамперных кривых для каждого образца проводили в водном растворе 0,5 М $H_2SO_4$, насыщенном кислородом, при комнатной температуре. Для определения процессов, связанных именно с восстановлением кислорода, контрольные измерения выполнены в инертной среде аргона. ЦВА-кривые также были записаны для чистого стеклоуглеродного (СУ) электрода в среде кислорода и аргона. Результаты представлены на Рисунке 3.2.

Во всех случаях на ЦВА-кривых, зарегистрированных в присутствии кислорода, наблюдается выраженный катодный пик, который полностью отсутствует в атмосфере аргона. Данный факт однозначно свидетельствует об электрохимической активности исследованных композиций по отношению к реакции восстановления кислорода.

Анализ полученных значений пиковых потенциалов и амплитуд катодного тока (Таблица 3.2) позволяет оценить влияние содержания меди в пектатной матрице на электрохимическую активность композиций в реакции восстановления кислорода. Для всех исследованных Cu(n%)-NaPG наблюдаются значительно более положительные значения потенциала восстановления кислорода по сравнению с чистым стеклоуглеродным электродом, для которого пиковый потенциал составляет -507 мВ отн. Ag/AgCl. Так, для Cu(5%)-NaPG потенциал катодного пика равен -240 мВ, что соответствует смещению на 267 мВ в положительную сторону относительно немодифицированного электрода. Для Cu(10%)-NaPG, Cu(15%)-NaPG и Cu(20%)-NaPG смещение составляет 251, 263, 267 мВ соответственно, тогда как для Cu(25%)-NaPG оно достигает 235 мВ. Таким образом, наибольшее положительное смещение потенциала относительно стеклоуглеродного электрода наблюдается для композиций Cu(5%)-NaPG и Cu(20%)-NaPG, а наименьшее – для

Cu(25%)-NaPG. При этом даже в последнем случае потенциал восстановления кислорода остается существенно более положительным, чем на чистом стеклоуглеродном электроде. Такое смещение пикового потенциала свидетельствует о снижении перенапряжения реакции восстановления кислорода при использовании медь-пектатных композиций. Иными словами, для протекания электродного процесса становится достаточным приложить меньшую по модулю разность потенциалов, что указывает на более благоприятные энергетические условия протекания реакции на модифицированных электродах.

Следует отметить, что изменение содержания меди влияет не только на положение пикового потенциала, но и на величину катодного тока. Амплитуда катодного пика изменяется от 0,33 мА для Cu(10%)-NaPG до 0,47 мА для Cu(25%)-NaPG. Наибольшее значение тока характерно для Cu(25 %)-NaPG, что может свидетельствовать о повышении количества доступных для электрохимического процесса активных центров при увеличении содержания меди в композиции. Для Cu(15%)-NaPG также наблюдается сравнительно высокая величина катодного тока (0,40 мА), тогда как для Cu(5%)-NaPG, Cu(10%)-NaPG и Cu(20%)-NaPG оно составляет 0,37, 0,33 и 0,38 мА соответственно.

Таким образом, результаты циклической вольтамперометрии подтверждают каталитическое действие исследованных Cu(n%)-NaPG композиций в реакции восстановления кислорода. По сравнению с чистым стеклоуглеродным электродом для всех модифицированных систем наблюдается существенное положительное смещение потенциала восстановления на 235-267 мВ. Следовательно, нанесение медь-пектатного катализатора приводит к снижению перенапряжения реакции и обеспечивает ее протекание при менее отрицательных потенциалах, то есть в более энергетически выгодных условиях. При этом количественные различия величины катодного тока показывают, что содержание меди определяет не только энергетические характеристики процесса, но и его интенсивность.

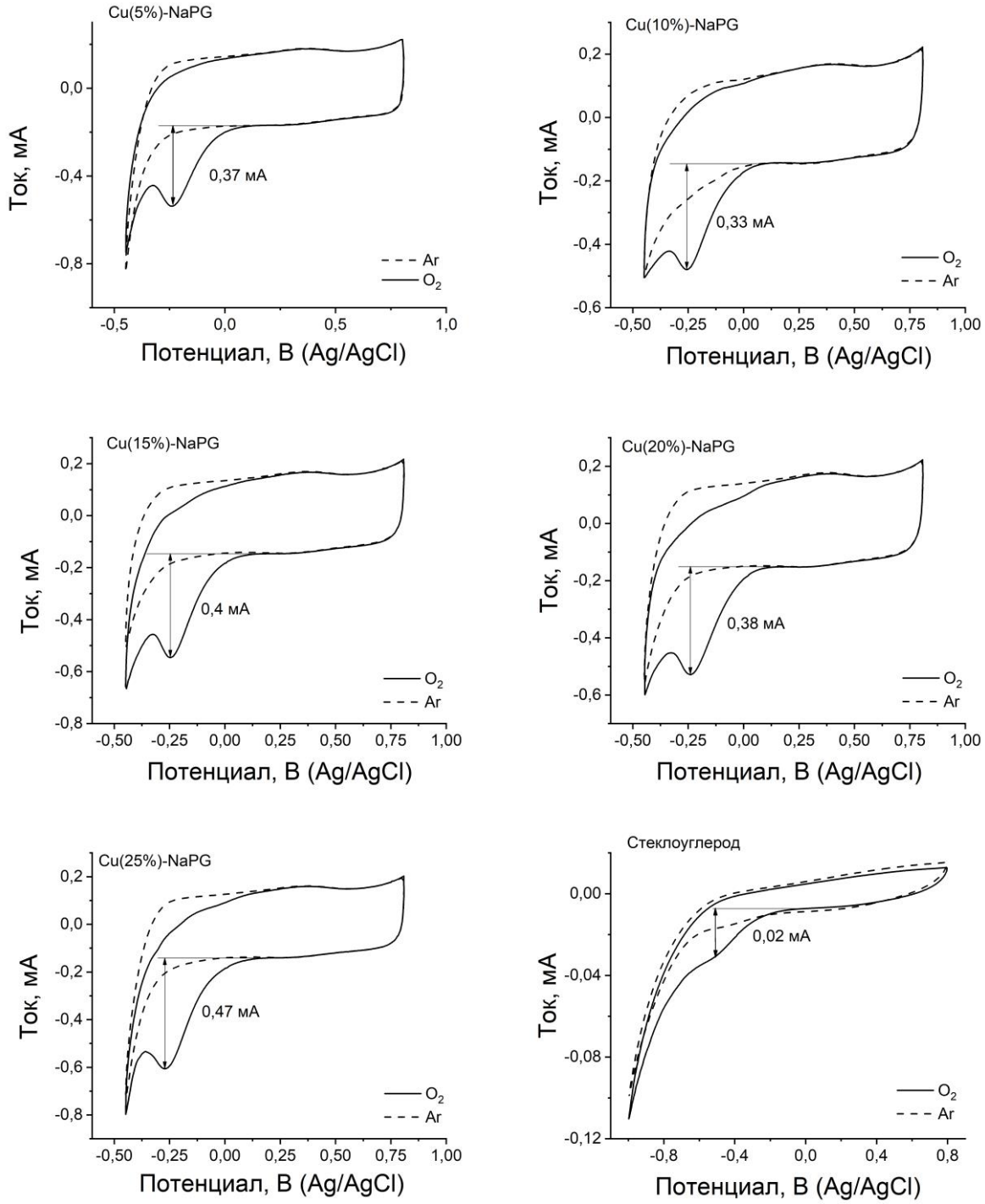



Рисунок 3.2 – ЦВА-кривые композиций Cu(n%)-NaPG в среде 0,5 М $H_2SO_4$, насыщенном $O_2$ и Ar, при скорости сканирования 50 мВ/с

Таблица 3.2 – Значения катодного пикового потенциала и амплитуды катодного пикового тока восстановления кислорода для Cu(n%)-NaPG при различных концентрациях меди

| Образец | $E_{пик}$, мВ отн. Ag/AgCl | Амплитуда катодного пика, мА |
|---|---|---|
| Cu(5%)-NaPG | -240 | 0,37 |
| Cu(10%)-NaPG | -256 | 0,33 |
| Cu(15%)-NaPG | -244 | 0,40 |
| Cu(20%)-NaPG | -240 | 0,38 |
| Cu(25%)-NaPG | -272 | 0,47 |

### 3.1.5 Влияние скорости развертки потенциала: диффузионный контроль и критерий Семерано

Для установления особенностей протекания реакции восстановления кислорода на поверхности медь-пектатных композиций была исследована зависимость параметров катодного пика от скорости развертки потенциала ($\upsilon$). Измерения проводили в диапазоне $\upsilon$ 25-250 мВ/с. Для всех исследованных образцов с увеличением скорости развертки наблюдается смещение потенциала катодного пика в отрицательную область. Подобная зависимость характерна для электрохимических процессов, протекающих в условиях необратимого или квазиобратимого переноса заряда, когда при увеличении скорости изменения потенциала возрастает влияние кинетических ограничений [177].

Для оценки характера массопереноса были построены зависимости катодного пикового тока ($I_n$) от квадратного корня скорости развертки потенциала $\upsilon^{1/2}$ (Рисунок 3.3). Для всех исследованных композиций Cu(n%)-NaPG полученные зависимости имеют близкий к линейному характер (коэффициент линейной регрессии $R^2$ близок к 1). Это указывает на существенный вклад диффузионной составляющей в формирование катодного тока. При диффузионном контроле величина пикового тока закономерно возрастает пропорционально квадратному

корню скорости развертки потенциала, тогда как при преимущественно адсорбционном контроле $I_n$ линейно зависит от $v$.

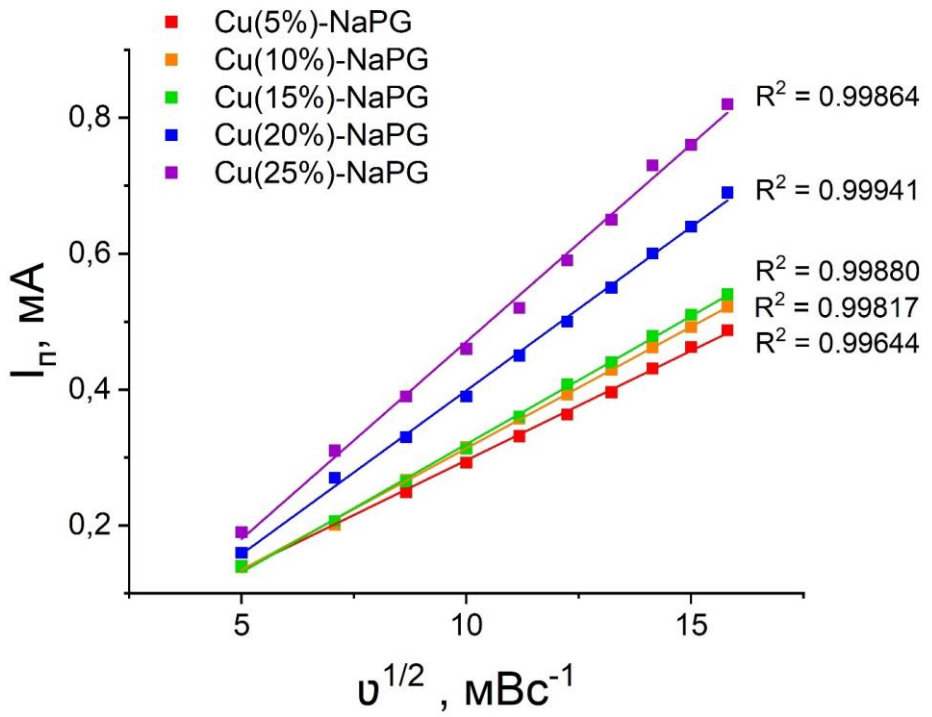



Рисунок 3.3 – Зависимости катодного пикового тока $I_n$ от квадратного корня скорости сканирования $v^{1/2}$ (25-250 мВ/с) для всей серии образцов Cu(n%)-NaPG

Дополнительная оценка проведена с использованием логарифмических зависимостей $lg\ I_n$ от $lg\ v$ (Рисунок 3.4). Наклон полученных зависимостей представляет собой критерий Семерано, характеризующий вклад диффузионной и адсорбционной составляющих в суммарный ток. Для образцов Cu(5%)-NaPG, Cu(10%)-NaPG и Cu(15%)-NaPG значение критерия Семерано составляет 0,50, что соответствует теоретическому значению для диффузионно-контролируемого процесса. Для Cu(20%)-NaPG и Cu(25%)-NaPG значения несколько выше и составляют 0,62 и 0,64 соответственно.

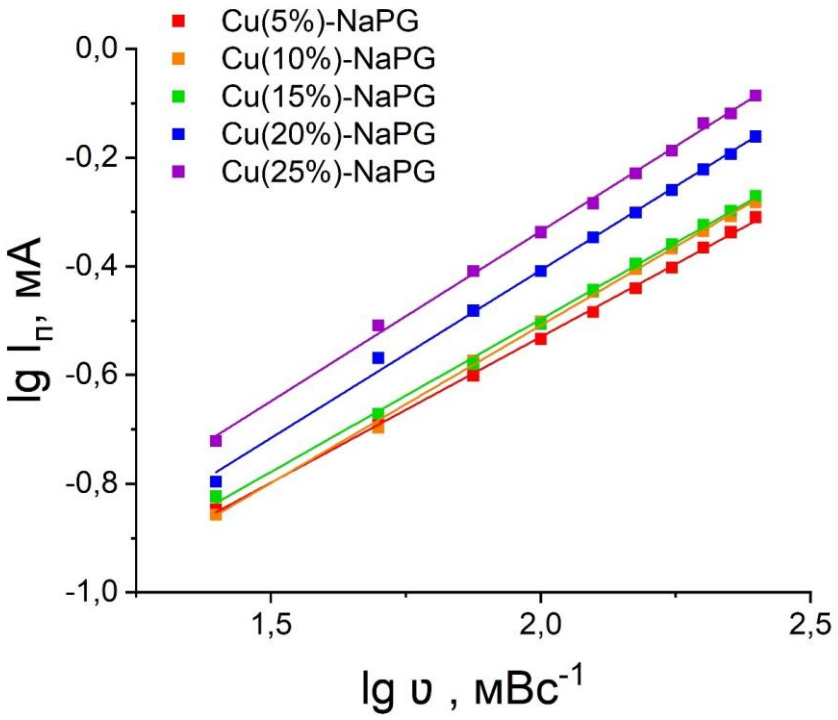



Рисунок 3.4 – Зависимости логарифма пикового тока *lg* $I_n$ от логарифма скорости развертки *lg* $v$ (25-250 мВ/с) для Cu(n%)-NaPG

Наблюдаемое увеличение показателя при повышении содержания меди свидетельствует о появлении дополнительного вклада поверхностных процессов. В частности, возможно усиление взаимодействия кислорода или промежуточных продуктов его восстановления с активными центрами композиции. Вместе с тем полученные значения остаются существенно ближе к теоретическому значению 0,5, соответствующему диффузионному контролю, чем к значению 1,0, характерному для чисто адсорбционного процесса.

Таким образом, совокупность полученных данных указывает на преимущественно диффузионный характер ограничения скорости восстановления кислорода на исследованных медных пектатных композициях. При этом увеличение содержания меди до 20-25% сопровождается некоторым усилением вклада поверхностных процессов, что может быть связано с изменением структуры и распределением активных центров в пектатной матрице.

### 3.1.6 Коэффициент переноса заряда

Для дополнительной оценки кинетических особенностей РВК были построены тафелевские зависимости перенапряжения $\eta$ от логарифма плотности тока $lg\ j$ (Рисунок 3.5)

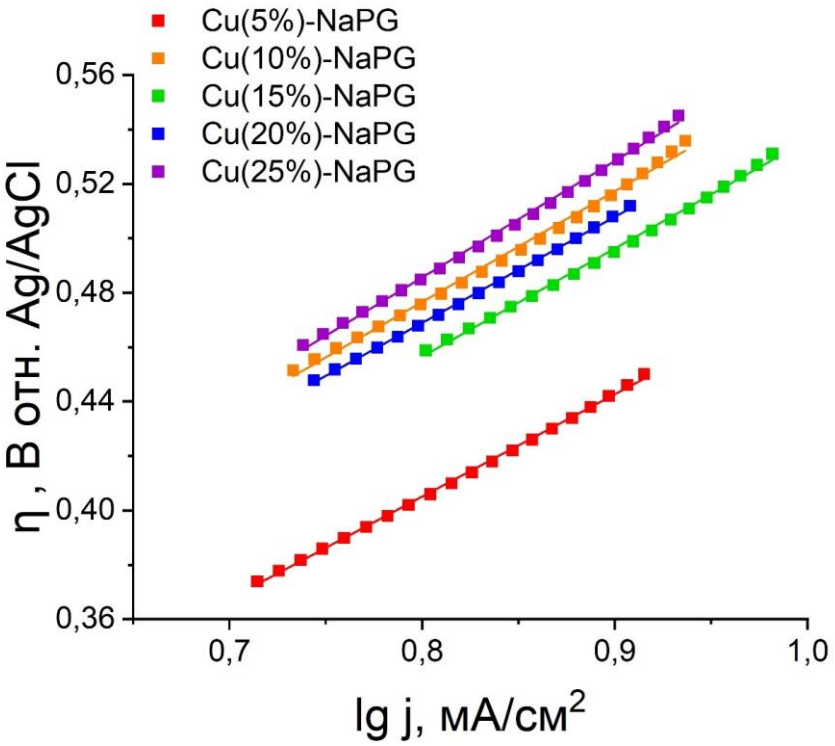



Рисунок 3.5 – Кривые Тафеля для композиций Cu(n%)-NaPG при скорости сканирования 50 мВ/с

Наличие линейных участков на полученных зависимостях позволяет определить коэффициент переноса заряда $\alpha$, характеризующий особенности переноса заряда через электродную границу в исследуемом диапазоне потенциалов. Данный параметр был рассчитан по уравнению:

$$b = -2{,}3\ \frac{RT}{\alpha F}, \qquad (3.1)$$

где $b$ – наклон тафелевской прямой, $R$ – универсальная газовая постоянная, $F$ – постоянная Фарадея (96485 Кл·моль$^{-1}$), Т - температура (298 К).

Рассчитанные значения коэффициента переноса заряда для композиций Cu(n%)-NaPG находятся в достаточно узком интервале 0,14-0,16. Для Cu(5%)-NaPG значение $\alpha$ составляет 0,16, для Cu(10%)-NaPG – 0,14, для Cu(15%)-NaPG и

Cu(20%)-NaPG – 0,15, а для системы Cu(20%)-NaPG – 0,14. Близость значений $\alpha$ для всей исследованной серии свидетельствует о том, что изменение содержания меди в интервале 5-25% не приводит к существенному изменению характера переноса заряда в рассматриваемой области потенциалов. Полученные относительно невысокие значения коэффициента переноса указывают на выраженную необратимость электродного процесса и значительный вклад кинетического барьера в перенос электрона.

При этом отсутствие заметного изменения $\alpha$ при изменении содержания меди позволяет предположить, что различия в каталитической активности композиций преимущественно связаны не с изменением самого характера элементарной стадии переноса заряда, а с изменением количества и доступности активных центров, морфологии покрытия и особенностей взаимодействия кислорода с поверхностью катализатора.

### 3.1.7 Потенциостатическая стабильность медь-пектатных композиций в реакции восстановления кислорода

Важной характеристикой электрокатализатора является способность сохранять каталитическую активность при длительной работе в условиях постоянного потенциала. Потенциостатическая стабильность композиций Cu(n%)-NaPG оценивалась по изменению катодного тока в течение 3 ч в 0,5 М $H_2SO_4$, насыщенном кислородом. Результаты хроноамперометрических измерений представлены на Рисунке 3.6, а количественные изменения тока после завершения испытания – в Таблице 3.3.

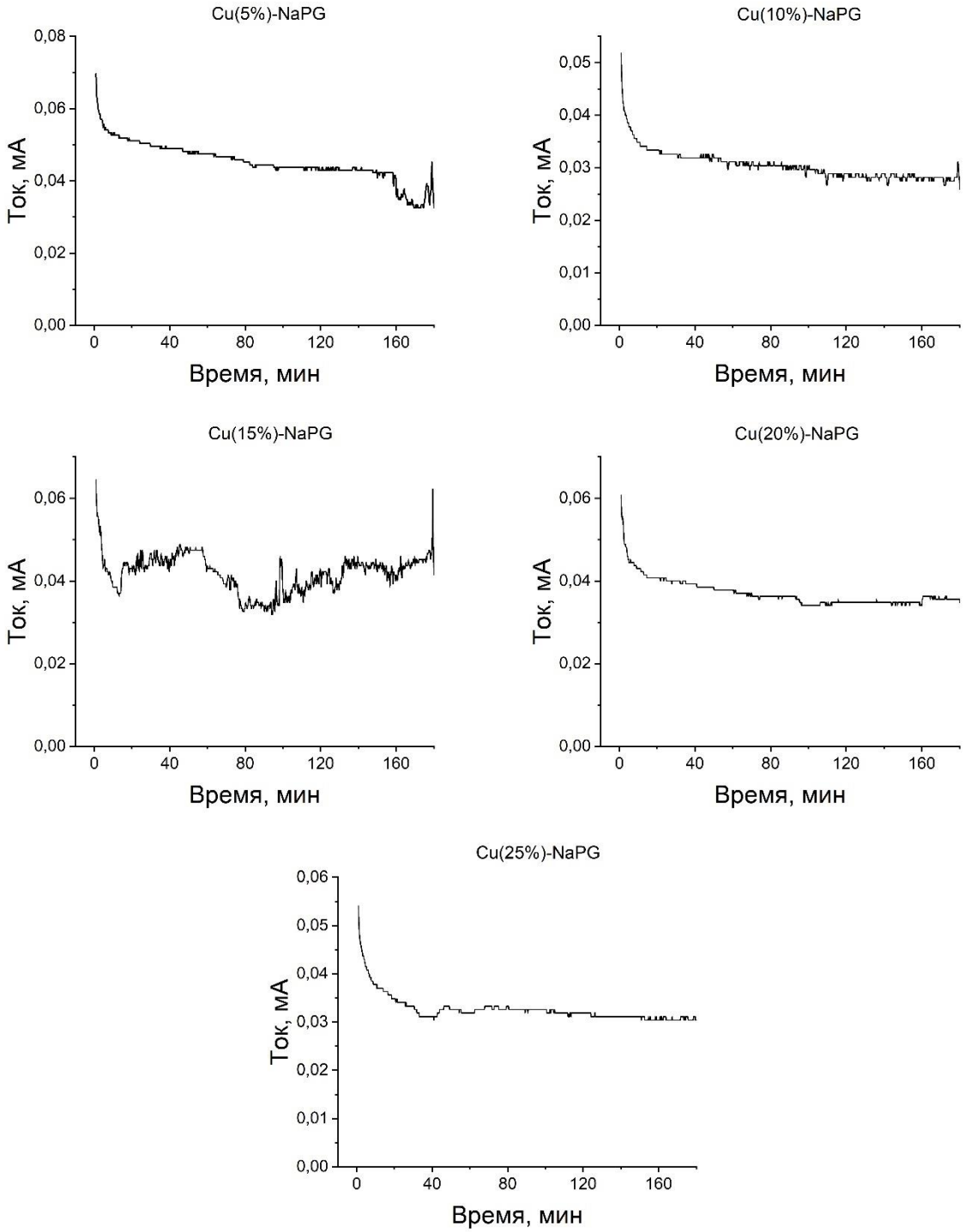



Рисунок 3.6 – Потенциостатическая стабильность медных пектатных композиций Cu(n%)-NaPG в течение 3 ч в атмосфере кислорода

Таблица 3.3 – Относительное уменьшение тока (*ΔI, %*) для образцов Cu(n%)-NaPG после 3 ч потенциостатической стабильности в атмосфере кислорода в 0,5 М $H_2SO_4$

| Композиция | *ΔI, %* |
|---|---|
| Cu(5%)-NaPG | 60 |
| Cu(10%)-NaPG | 52 |
| Cu(15%)-NaPG | 42 |
| Cu(20%)-NaPG | 43 |
| Cu(25%)-NaPG | 44 |

Для всех исследованных композиций в течение продолжительного эксперимента наблюдается постепенное уменьшение величины тока, однако степень его снижения зависит от содержания меди в катализаторе. Наибольшее уменьшение тока за 3 ч зарегистрировано для Cu(5%)-NaPG и составляет 60 % от начального значения. При увеличении содержания меди до 10% снижение тока уменьшается до 52 %. Это указывает на повышение устойчивости каталитической системы при увеличении концентрации меди в полимерной матрице. Минимальное относительное снижение тока за время испытания наблюдается для Cu(15%)-NaPG и составляет 42 %. Данное значение является наименьшим среди всех исследованных композиций и свидетельствует о наиболее высокой потенциостатической стабильности данного образца в выбранных условиях эксперимента. Для Cu(20%)-NaPG снижение тока составляет 43 %, а для Cu(25%)-NaPG – 44 %. Таким образом, дальнейшее увеличение содержания меди выше 15% не приводит к дополнительному повышению стабильности: величина снижения тока несколько возрастает, хотя остается существенно ниже значений, характерных для композиций с содержанием меди 5 и 10 %.

Полученная зависимость показывает, что стабильность медь-пектатных композиций имеет немонотонный характер. При переходе от 5 до 15 % содержания меди происходит последовательное уменьшение степени деградации каталитического тока с 60 до 42 %. Вероятно, увеличение количества меди способствует формированию более устойчивой каталитически активной структуры

композиций. При дальнейшем повышении содержания меди до 20-25 % значительного улучшения стабильности не наблюдается, что может быть связано с изменением структуры и распределения медьсодержащих активных центров в полимерной матрице.

### 3.1.8 Механизм реакции восстановления кислорода

Для выяснения механизма РВК были записаны кривые линейной вольтамперометрии на вращающемся дисковом электроде в водном растворе 0,5 М $H_2SO_4$, насыщенном кислородом (Рисунок 3.7). Скорость вращения варьировалась от 200 до 1200 об/мин. Обработка результатов в координатах Коутецкого-Левича (зависимость обратного тока от обратного квадратного корня из скорости вращения) позволила рассчитать число электронов ($n$), участвующих в восстановлении молекулы кислорода. Для более полной характеристики электрокаталитических свойств исследованных композиций необходимо учитывать и полуволновой потенциал реакции $E_{1/2}$ (Таблица 3.4). Совместный анализ этих параметров позволяет оценить как преимущественный механизм РВК, так и энергетическую эффективность протекания процесса на поверхности катализатора.

Полученные значения числа электронов свидетельствуют о различии механизма восстановления кислорода в зависимости от содержания меди. Для Cu(5%)-NaPG величина $n$ составляет 3,42, что указывает на смешанный механизм с участием двух- и четырехэлектронного путей восстановления, при этом существенный вклад вносит четырехэлектронный процесс. Для Cu(10%)-NaPG значение $n$ = 3,00 указывает на заметный вклад двухэлектронного пути с образованием пероксида водорода. Для Cu(15%)-NaPG число электронов составляет 3,11, что также свидетельствует о значительном участии двухэлектронного механизма. Наиболее близкое к теоретическому четырехэлектронному процессу значение получено для Cu(20%)-NaPG – $n$ = 3,95. Это указывает на преимущественное прямое четырехэлектронное восстановление кислорода до воды. Для Cu(25%)-NaPG значение $n$ снижается до 3,22, что

свидетельствует о возрастании вклада альтернативного двухэлектронного пути по сравнению с Cu(20%)-NaPG.

Дополнительным показателем эффективности катализаторов является полуволновой потенциал $E_{1/2}$. Из полученных значений в Таблице 3.4 наиболее положительные значения $E_{1/2}$ получены для Cu(5%)-NaPG и Cu(20%)-NaPG – -165 мВ. Для Cu(25%)-NaPG данный показатель составляет -176 мВ, для Cu(15%)-NaPG – -183 мВ, а наиболее отрицательный полуволновой потенциал наблюдается для Cu(10%)-NaPG и составляет -212 мВ.

Таким образом, более положительное положение полуволнового потенциала соответствует более благоприятному протеканию РВК с точки зрения требуемого электродного потенциала. Наиболее выгодные значения $E_{1/2}$ демонстрируют Cu(5%)-NaPG и Cu(20%)-NaPG. Однако при сопоставлении этого параметра с числом электронов становится очевидным преимущество именно Cu(20%)-NaPG. В случае Cu(5%)-NaPG при таком же значении $E_{1/2}$ = -165 мВ число электронов составляет 3,42, то есть восстановление кислорода протекает по смешанному механизму. Для Cu(20%)-NaPG одновременно реализуются более положительный полуволновой потенциал -165 мВ и значение $n$ = 3,95, практически соответствующее четырехэлектронному механизму. Это свидетельствует о сочетании высокой кинетической эффективности и благоприятных энергетических характеристик катализатора. При дальнейшем увеличении содержания меди до 25% наблюдается некоторое ухудшение обоих рассматриваемых параметров: число электронов снижается до 3,22, а полуволновой потенциал смещается в отрицательную сторону до -176 мВ. Для Cu(15%)-NaPG значения $n$ = 3,11 и $E_{1/2}$ = -183 мВ также указывают на менее выраженное протекание четырехэлектронного процесса и менее благоприятные условия восстановления кислорода. Наиболее низкие значения обоих показателей получены для Cu(10%)-NaPG, для которого $n$ = 3,00 и $E_{1/2}$ = -212 мВ.

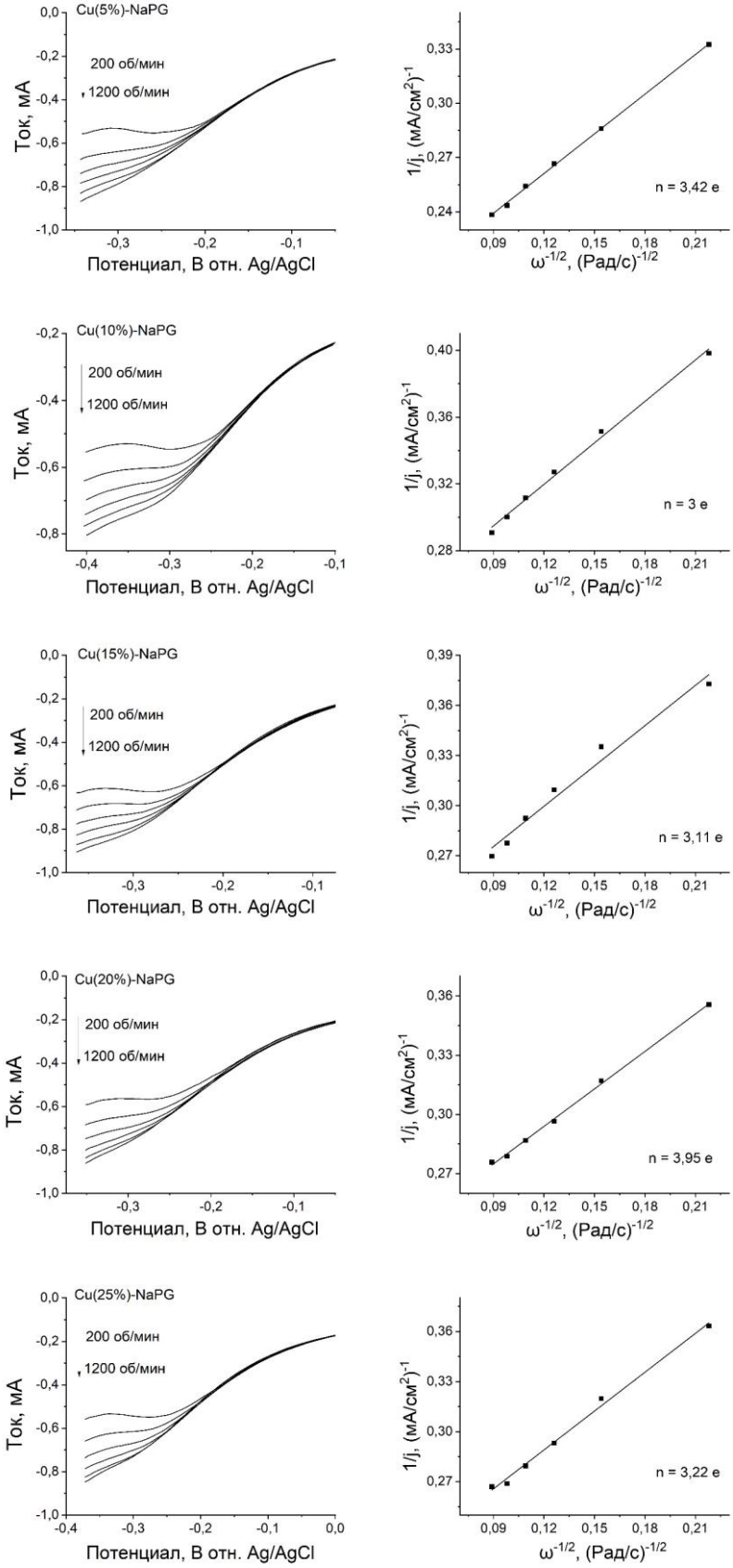



Рисунок 3.7 – ЛВА - кривые катализаторов на основе Cu(n%)-NaPG, полученные при различных скоростях вращения электрода (левый столбец); соответствующие зависимости Коутецкого-Левича (правый столбец)

Таблица 3.4 – Значения числа перенесенных электронов и полуволновых потенциалов для Cu(n%)-NaPG, полученных при вращении дискового электрода 800 об/мин

| Образец | Число электронов, *n* | $E_{1/2}$, мВ |
|---|---|---|
| Cu(5%)-NaPG | 3,42 | -165 |
| Cu(10%)-NaPG | 3,00 | -212 |
| Cu(15%)-NaPG | 3,11 | -183 |
| Cu(20%)-NaPG | 3,95 | -165 |
| Cu(25%)-NaPG | 3,22 | -176 |

Таким образом, комплексная оценка механизма и электрохимической эффективности показывает, что оптимальным содержанием меди в исследованном ряду является 20 %. Композиция Cu(20%)-NaPG сочетает наиболее высокую степень приближения механизма РВК к четырехэлектронному пути с наиболее положительным полуволновым потенциалом. Полученные результаты согласуются с данными циклической вольтамперометрии, согласно которым для Cu(20%)-NaPG также наблюдается значительное положительное смещение потенциала восстановления кислорода относительно чистого стеклоуглеродного электрода. В совокупности это позволяет рассматривать Cu(20%)-NaPG как наиболее перспективную композицию среди исследованных для эффективного электрокаталитического восстановления кислорода.

### 3.1.9 Испытания в топливном элементе с протообменной мембраной

Для оценки возможности практического применения разработанного катализатора были проведены испытания мембранно-электродных блоков (МЭБ) в составе протонообменного мембранного топливного элемента. В качестве катодного катализатора использовали композицию Cu(20%)-NaPG, нанесенную на углеродный носитель, при этом на аноде применяли коммерческий платиновый

катализатор Pt/C. Загрузка каталитического материала составляла 1 мг/см$^2$. Для сопоставления характеристик были исследованы референсные мембранно-электродные блоки с Pt/C на аноде и катоде (Pt/C/Nf/Pt/C), а также с техническим углеродом Vulcan XC-72 на катодной стороне (Pt/C/Nf/Vulcan XC-72/C). На Рисунке 3.8 приведены полученные диагностические характеристики, а числовые показатели основных параметров, полученные из испытаний в топливном элементе, представлены в Таблице 3.5.

Для системы с катодом Cu(20%)-NaPG напряжение холостого хода (НХХ) составляет 620 мВ, тогда как для МЭБ с Pt/C и Vulcan XC-72 оно достигает 998 и 710 мВ соответственно. Максимальная плотность тока для МЭБ с Cu(20%)-NaPG составляет 36,3 мА/см$^2$, а максимальная плотность мощности – 6,97 мВт/см$^2$.

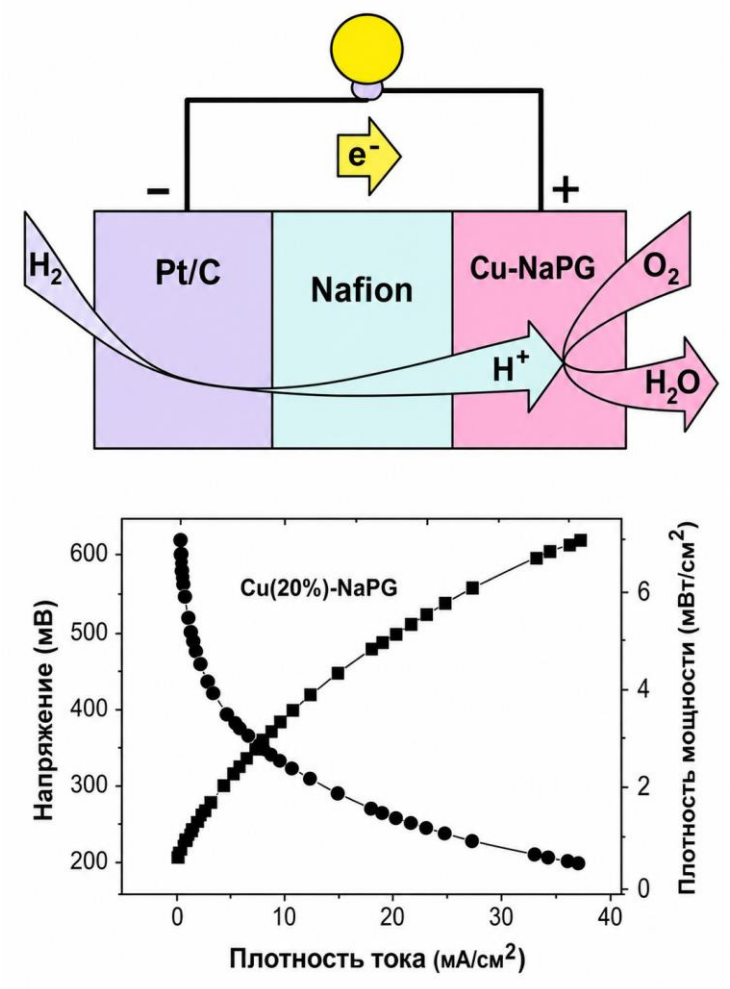



Рисунок 3.8 – Представление $H_2/O_2$ Pt/C/Nf/Cu(20%)-NaPG/C ПОМТЭ (вверху); кривая поляризации (черные кружки) и кривая плотности мощности (черные квадраты) от плотности тока для Pt/C/Nf/Cu(20%)-NaPG/C ПОМТЭ

Таблица 3.5 – Напряжение холостого хода, максимальные плотности тока и мощности, полученные ПОМТЭ с МЭБ: Pt/C/Nf/Cu(20%)-NaPG/C, Pt/C/Nf/Pt/C и Pt/C/Nf/Vulcan XC-72/C

| Анодный катализатор | Катодный катализатор | НХХ, мВ | Максимальная плотность тока, мА/см$^2$ | Максимальная плотность мощности, мВт/см$^2$ |
|---|---|---|---|---|
| Pt/C | Cu(20%)-NaPG/C | 620 | 36,3 | 6,97 |
| Pt/C | Pt/C | 998 | 3048 | 677 |
| Pt/C | Vulcan XC-72/C | 710 | 3,42 | 0,64 |

Полученные характеристики существенно уступают показателям платинового катализатора: для Pt/C максимальные плотности тока и мощности составляют 3048 мА/см$^2$ и 677 мВт/см$^2$ соответственно. Различие связано с более высокой электрокаталитической активностью платины в реакции восстановления кислорода. Вместе с тем сравнение с катодом на основе углеродного материала позволяет оценить собственный каталитический вклад медьсодержащей пектатной композиции. Для Vulcan XC-72 максимальная плотность тока составляет 3,42 мА/см$^2$, а максимальная плотность мощности – 0,64 мВт/см$^2$.

Таким образом, применение Cu(20%)-NaPG приводит к существенному повышению рабочих характеристик топливного элемента по сравнению с использованием только углеродного материала. Максимальная плотность тока возрастает примерно в 10,6 раза, а плотность мощности – примерно в 10,9 раза. Это указывает на наличие выраженного каталитического вклада медь-пектатной композиции в протекание катодного процесса.

Результаты испытаний в топливном элементе согласуются с электрохимическими исследованиями, выполненными в модельных условиях. Полученные данные подтверждают принципиальную возможность использования Cu(20%)-NaPG в качестве катодного катализатора реакции восстановления кислорода в протонообменных топливных элементах. При этом существенное отставание от Pt/C показывает, что для дальнейшего повышения эффективности

материала необходима оптимизация состава, морфологии каталитического слоя и условий формирования электродной структуры.

### 3.1.10 Атомно-силовая микроскопия

Морфология поверхности разработанных катализаторов была детально исследована методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Результаты представлены на Рисунке 3.9.

Данные АСМ демонстрируют выраженную зависимость надмолекулярной организации от степени замещения ионов $Na^+$ на $Cu^{2+}$. При низкой загрузке меди (5 %) наблюдается образование изолированных сферических наночастиц размером 20-60 нм, равномерно распределённых по поверхности подложки. Средняя высота этих агрегатов составляет ~3,5 нм. Такая морфология соответствует начальной стадии сшивки, когда отдельные цепи пектата начинают сворачиваться в наноглобулы за счет координации ионов $Cu^{2+}$. При увеличении содержания меди до 15 % формируется неоднородная плёнка с включением отдельных частиц меньшего размера (10-20 нм). Средняя высота агрегатов возрастает до ~5 нм, что указывает на усиление межмолекулярного сшивания и образования более плотных структур. Для образца Cu(20%)-NaPG наблюдается формирование однородной поверхности с равномерно распределенными сферическими образованиями 20-40 нм. Средняя высота агрегатов при этом минимальна (2,5 нм). Это свидетельствует об оптимальном соотношении степени сшивки (кросс-линкинга) и гибкости полимерной цепи. При 20 % меди достигается такое состояние, когда полимерная сетка становится достаточно сшитой, чтобы сохранять структуру, но не настолько жесткой, чтобы образовывать крупные агломераты. Дальнейшее увеличение меди до 25 % приводит к неравномерной агрегации, формированию локальных кластеров (10-20 нм) и росту шероховатости (средняя высота ~6 нм). Такая морфология может ограничивать доступ электролита к активным центрам и снижать массоперенос в электрохимических реакциях. Таким образом, метод АСМ позволил не только визуализировать структуру катализаторов, но и выявить

оптимальную концентрацию меди (Cu(20%)-NaPG), при которой формируется наиболее благоприятная морфология для каталитических приложений.

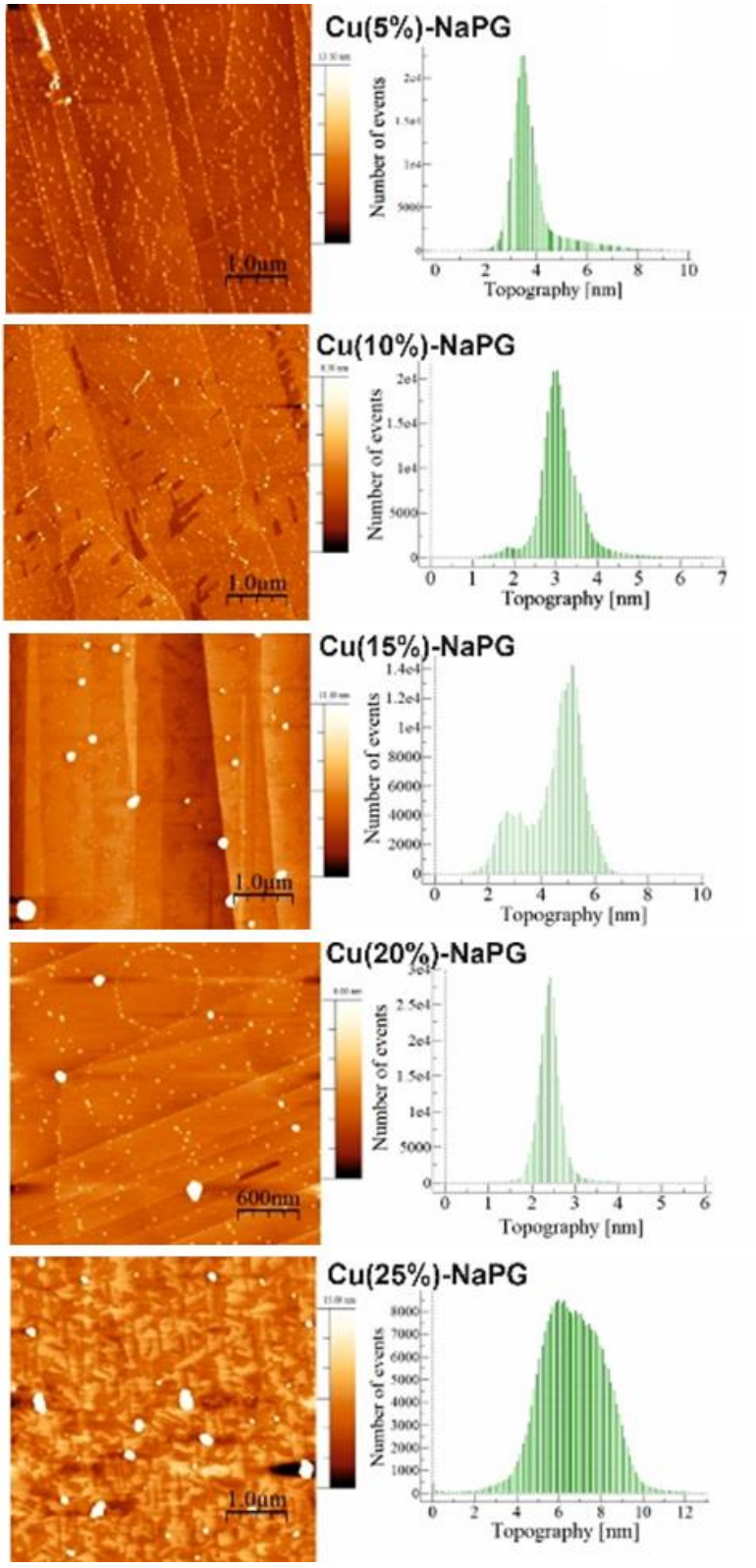



Рисунок 3.9 – АСМ изображения (левые столбцы) и топографические гистограммы (правые столбцы) катализаторов Cu(n%)-NaPG

## 3.2 Электрохимическая активность кобальтовых пектатных композиций в реакции восстановления кислорода

### 3.2.1 Циклическая вольтамперометрия

Электрохимическое поведение кобальт-пектатных композиций Co(n%)-NaPG с различной степенью замещения ионов $Na^+$ на $Co^{2+}$ (5, 10, 15, 20 и 25%) исследовали методом циклической вольтамперометрии в водном растворе 0,5 М $H_2SO_4$, насыщенном кислородом. Для идентификации вклада реакции восстановления кислорода дополнительно регистрировали фоновые вольтамперограммы в атмосфере аргона (Рисунок 3.10). В кислородсодержащей среде для всех исследованных композиций наблюдается выраженный катодный пик, тогда как соответствующий сигнал в инертной атмосфере отсутствует, что подтверждает связь зарегистрированного процесса с электрохимическим восстановлением кислорода.

Согласно данным Таблицы 3.6, положение катодного пика зависит от содержания кобальта в пектатной матрице. Для Co(5%)-NaPG потенциал пика составляет -319 мВ, для Co(10%)-NaPG – -258 мВ, для Co(15%)-NaPG – -260 мВ, для Co(20%)-NaPG – -302 мВ, а для Co(25%)-NaPG – -275 мВ.

Для оценки каталитического эффекта полученные значения целесообразно сопоставить с потенциалом восстановления кислорода на немодифицированном стеклоуглеродном электроде. Для чистого стеклоуглерода пиковый потенциал РВК составляет -507 мВ. Таким образом, нанесение всех исследованных кобальт-пектатных композиций сопровождается значительным положительным смещением потенциала восстановления кислорода. Наиболее выраженное положительное смещение пикового потенциала наблюдается для Co(10%)-NaPG и Co(15%)-NaPG – 249 и 247 мВ соответственно. Для Co(25%)-NaPG смещение составляет 232 мВ, для Co(20%)-NaPG – 205 мВ, а для Co(5%)-NaPG – 188 мВ. Таким образом, уже при содержании кобальта 5% электрокаталитический эффект пектатной композиции является выраженным, однако увеличение степени замещения до 10-15% приводит к дополнительному снижению перенапряжения реакции.

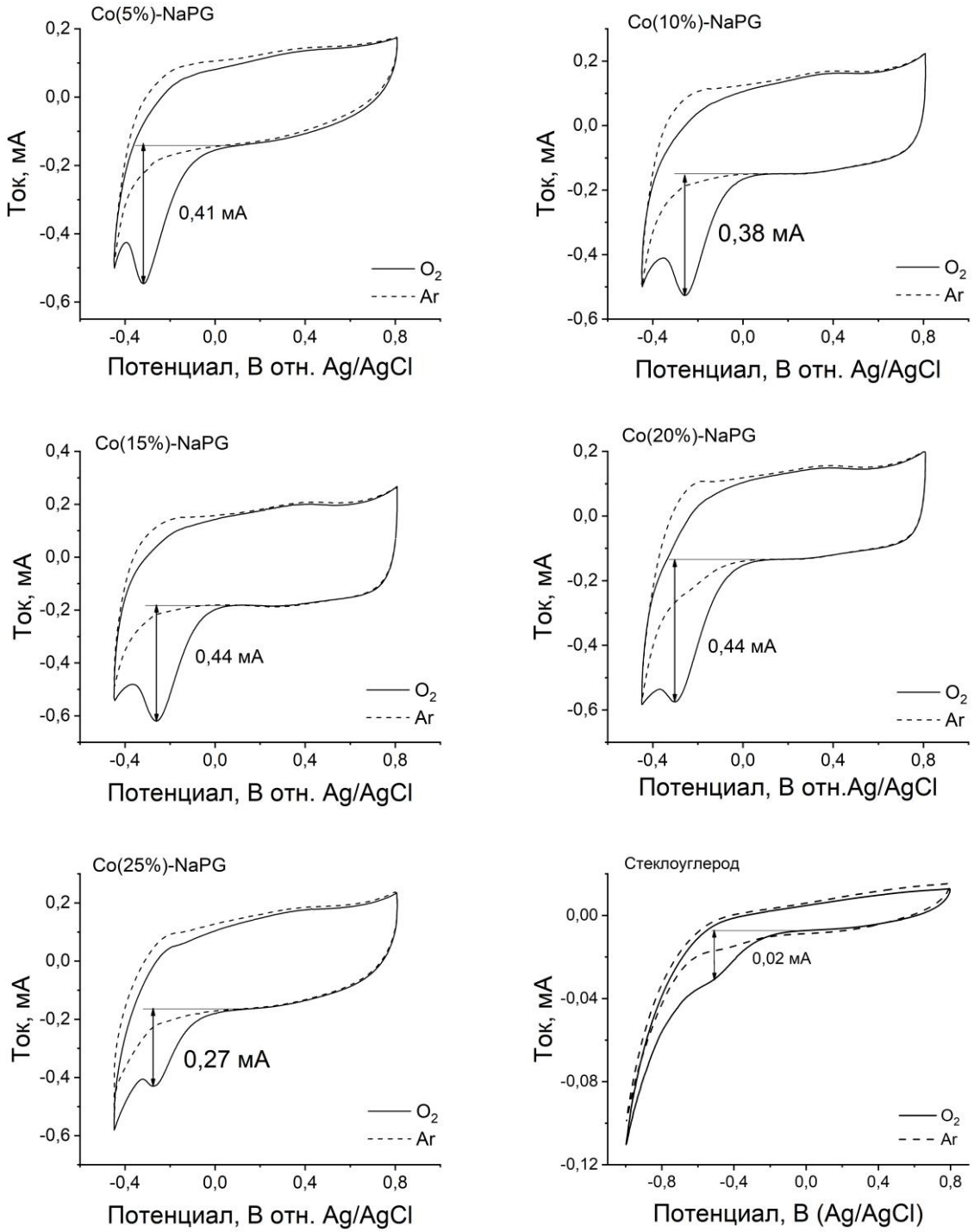



Рисунок 3.10 – ЦВА-кривые композиций Co(n%)-NaPG в среде 0,5 М $H_2SO_4$, насыщенном $O_2$ и Ar, при скорости сканирования 50 мВ/с

Таблица 3.6 – Значения пиковых потенциалов отн. Ag/AgCl и амплитуды предельного катодного тока восстановления кислорода для Co(n%)-NaPG

| Co(n%)-NaPG, n | $E_{пик}$, мВ | Амплитуда катодного пика ВК, мА |
|---|---|---|
| 5 | -319 | 0,43 |
| 10 | -258 | 0,39 |
| 15 | -260 | 0,44 |
| 20 | -302 | 0,40 |
| 25 | -275 | 0,39 |

Следовательно, во всей исследованной серии кобальт-пектатных композиций реакция восстановления кислорода начинается и протекает при существенно менее отрицательных потенциалах, чем на чистой поверхности стеклоуглерода. С энергетической точки зрения это означает, что для протекания восстановления кислорода на модифицированном электроде требуется меньшая затрата электрической энергии по сравнению с немодифицированным стеклоуглеродным электродом.

Помимо положения пиков, содержание кобальта влияет на величину катодного тока. Амплитуда пика изменяется от 0,39 мА для Co(10%)-NaPG и Co(25%)-NaPG и до 0,44 мА для Co(15%)-NaPG. Максимальная величина катодного тока зарегистрирована для Co(15%)-NaPG, что свидетельствует о высокой интенсивности электровосстановления кислорода на поверхности данной композиции.

Таким образом, результаты циклической вольтамперометрии показывают, что все исследованные Co(n%)-NaPG обладают выраженной электрокаталитической активностью в отношении РВК по сравнению с чистым стеклоуглеродным электродом. Положительное смещение пикового потенциала на 188-249 мВ свидетельствует о снижении перенапряжения РВК и, следовательно, о более благоприятных энергетических условиях протекания реакции. Наиболее выраженное сочетание положительного смещения потенциала и величины катодного тока наблюдается для Co(15%)-NaPG. При этом окончательная оценка

эффективности данной композиции должна проводиться с учетом механизма реакции, числа переносимых электронов и полуволнового потенциала, которые рассмотрены в разделе 3.2.3.

### 3.2.2 Долговременная стабильность

Для оценки устойчивости кобальт-пектатных композиций при длительной электрохимической работе были проведены потенциостатические испытания продолжительностью 3 ч. Стабильность оценивали по относительному изменению катодного тока в течение эксперимента в кислородсодержащем электролите. Полученные хроноамперометрические зависимости представлены на Рисунке 3.11.

Для Co(5%)-NaPG начальное значение тока составило 0,11411 мА, после 3ч эксперимента – 0,06817 мА. Таким образом, относительное снижение тока составило 40,3 %. Для Co(10%)-NaPG ток изменился с 0,08151 до 0,05557 мА, что соответствует снижению на 31,8 %. Наиболее существенное падение каталитического тока наблюдается для Co(15%)-NaPG: с 0,0437 до 0,02075 мА, то есть на 52,5 %. При дальнейшем увеличении содержания кобальта наблюдается улучшение устойчивости каталитического слоя. Для Co(20%)-NaPG снижение тока составляет 26,5 %, что является минимальным значением среди всей исследованной серии. Для Co(25%)-NaPG относительное уменьшение тока возрастает до 40,8 %.

Таким образом, зависимость стабильности от содержания кобальта носит немонотонный характер. Для Co(15%)-NaPG, несмотря на наиболее благоприятные характеристики РВК, установлена наибольшая степень снижения тока. Следовательно, высокая начальная электрокаталитическая активность не обязательно сопровождается высокой устойчивостью материала при длительной поляризации. Возможными причинами этого могут быть постепенное изменение состояния каталитической поверхности, перестройка структуры каталитического слоя или частичное вымывание слабосвязанных кобальтсодержащих центров в условиях длительной работы в кислой среде. Эти предположения требуют дополнительного подтверждения структурными исследованиями после

электрохимических испытаний и поэтому рассматриваются как возможные механизмы деградации.

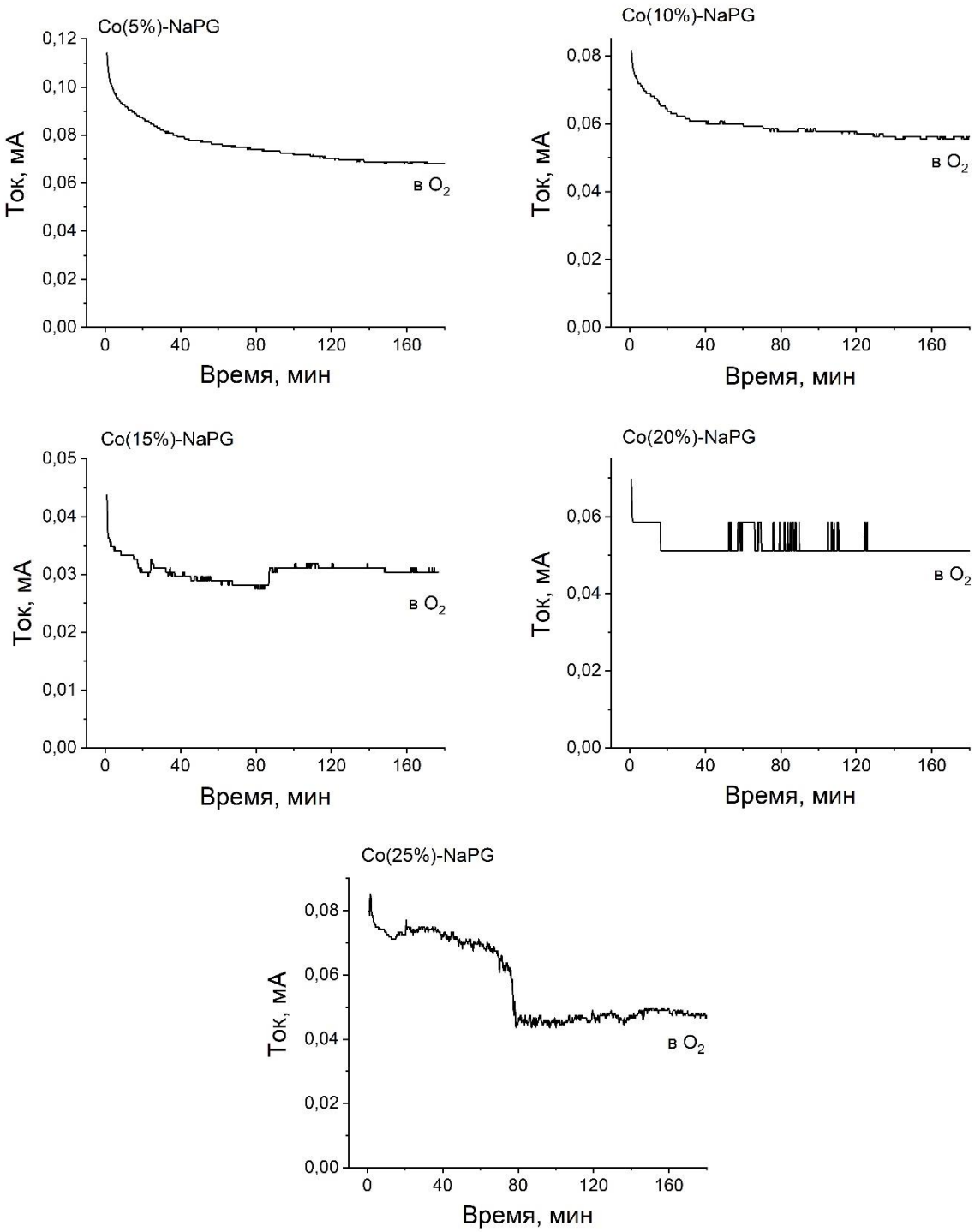



Рисунок 3.11 – Потенциостатическая стабильность кобальтовых пектатных композиций Co(n%)-NaPG в течение 3 ч в атмосфере кислорода

Наиболее устойчивым в исследованных условиях является Co(20%)-NaPG, для которого потеря каталитического тока за 3 ч составляет 26,5 %. Несколько

меньшей устойчивостью характеризуется Co(10%)-NaPG. Полученные результаты необходимо учитывать при выборе оптимального состава катализатора наряду с его начальной электрокаталитической активностью и механизмом восстановления кислорода.

### 3.2.3 Определение числа переносимых электронов и механизм РВК

Для установления преимущественного механизма восстановления кислорода и оценки кинетических характеристик кобальт-пектатных композиций были проведены измерения методом линейной вольтамперометрии с использованием вращающегося дискового электрода. Исследования выполняли при различных скоростях вращения электрода в кислородсодержащем водном растворе 0,5 М $H_2SO_4$. Полученные зависимости позволили построить графики Коутецкого-Левича и определить число электронов *n*, участвующих в восстановлении одной молекулы кислорода. Одновременно по линейным вольтамперограммам были определены значения полуволновых потенциалов $E_{1/2}$ при скорости вращения 800 об/мин (Таблица 3.7).

Число переносимых электронов является одним из ключевых параметров, характеризующих механизм РВК. Значение *n*, близкое к 4, соответствует преимущественному прямому четырехэлектронному восстановлению кислорода до воды, тогда как приближение к 2 свидетельствует о значительном вкладе двухэлектронного пути с образованием пероксида водорода.

Из Таблицы 3.7 видно, что для Co(5%)-NaPG и Co(10%)-NaPG получено одинаковое значение $n$ = 3,4. Это указывает на смешанный характер восстановления кислорода с участием как четырехэлектронного, так и двухэлектронного путей. Для Co(20%)-NaPG значение *n* возрастает до 3,7, приближаясь к четырехэлектронному механизму. Однако наиболее существенный результат получен для Co(15%)-NaPG, рассчитанное значение $n$ = 4,0 соответствует преимущественному четырехэлектронному восстановлению кислорода до воды (Рисунок 3.12). При увеличении значения кобальта до 25 % наблюдается резкое снижение числа переносимых электронов до 2,7. Такое изменение указывает на

увеличение вклада двухэлектронного пути восстановления кислорода с образованием $H_2O_2$. Следовательно, чрезмерное повышение содержания кобальта не приводит к дальнейшему улучшению механизма РВК и, напротив, сопровождается его смещением в сторону менее эффективного двухэлектронного процесса [178].

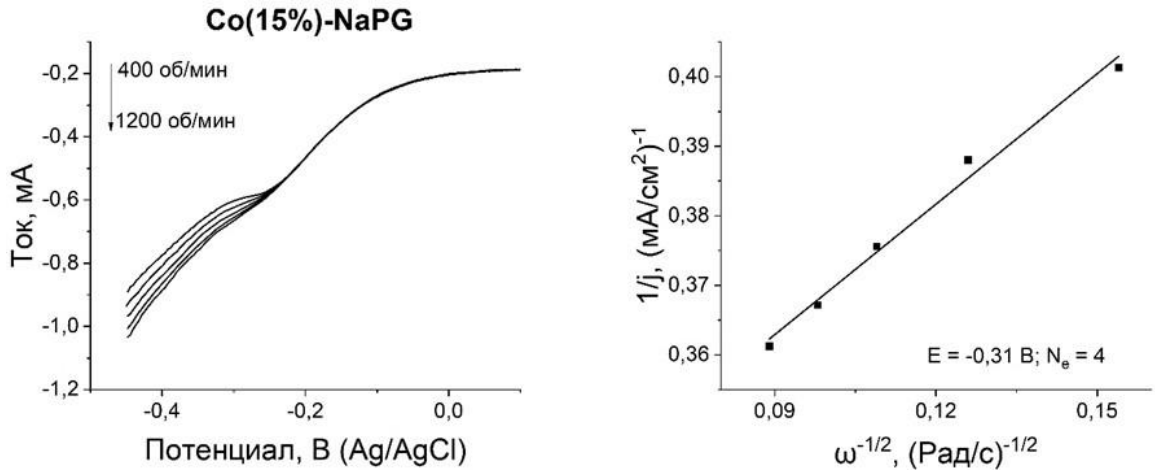



Рисунок 3.12 – Кривые линейной вольтамперометрии Co(15%)-NaPG в водном растворе 0,5 М $H_2SO_4$, полученные при различных скоростях ВДЭ (слева) и зависимость Коутецкого-Левича для РВК (справа). Скорость развертки потенциала - 50 мВ/с

Таблица 3.7 – Значения числа электронов, участвующих в РВК и значения потенциала полуволны по данным ЛВА с ВДЭ (800 об/мин) для Co(n%)-NaPG

| Co(n%)-NaPG, n | Число электронов, *n* | $E_{1/2}$, мВ |
|---|---|---|
| 5 | 3,4 | -225 |
| 10 | 3,4 | -190 |
| 15 | 4,0 | -175 |
| 20 | 3,7 | -220 |
| 25 | 2,7 | -230 |

Дополнительную информацию об эффективности катализаторов дают значения полуволнового потенциала (Таблица 3.7). Сопоставление двух параметров позволяет оценить эффективность исследуемых катализаторов.

Co(15%)-NaPG одновременно характеризуется максимальным значением $n$ = 4,0 и наиболее положительным полуволновым потенциалом $E_{1/2}$ = -175 мВ. Следовательно, именно для данной композиции реализуется наиболее благоприятное сочетание механистических и энергетических характеристик: кислород преимущественно восстанавливается до воды, а реакция протекает при наиболее положительном потенциале среди исследованного ряда образцов. Для Co(10%)-NaPG полуволновой потенциал также является относительно положительным (-190 мВ), однако значение $n$ = 3,4 указывает на смешанный механизм. У Co(20%)-NaPG число электронов составляет 3,7, однако $E_{1/2}$ смещается в отрицательную область -220 мВ. Таким образом, увеличение содержания кобальта с 15 до 20 % не обеспечивает улучшения совокупности электрохимических характеристик. Для Co(25%)-NaPG наблюдается одновременное ухудшение обоих параметров: $E_{1/2}$ смещается до -230 мВ, а $n$ снижается до 2,7.

Полученные результаты хорошо согласуются с данными циклической вольтамперометрии, представленными в разделе 3.2.1. Для Co(15%)-NaPG наблюдается значительное положительное смещение потенциала пика восстановления кислорода относительно чистого стеклоуглеродного электрода и высокая величина катодного тока. Таким образом, результаты ЦВА и ЛВА с вращающимся дисковым электродом независимо указывают на высокую электрокаталитическую активность композиции Co(15%)-NaPG в отношении РВК. Следовательно, именно данный состав следует рассматривать как наиболее эффективный с точки зрения механизма и энергетики РВК, тогда как при оценке перспектив практического применения дополнительно необходимо учитывать его пониженную долговременную стабильность.

### 3.2.4 Испытания композиции Co(15%)-NaPG в топливном элементе с протонообменной мембраной

Для проверки эффективности разработанного кобальтсодержащего катализатора в условиях похожих к реальным, были изготовлены и протестированы

мембранно-электродные блоки на основе Co(15%)-NaPG. Катодный слой формировали из Co(15%)-NaPG, анодный – из коммерческого катализатора Pt/C. Удельная загрузка каталитического материала составляла 1 мг на квадратный сантиметр геометрической площади. Для объективной оценки эффективности проводили испытания эталонных МЭБ с Pt/C на обеих сторонах и с углеродным носителем на катоде. На Рисунке 3.13 приведены полученные диагностические характеристики.

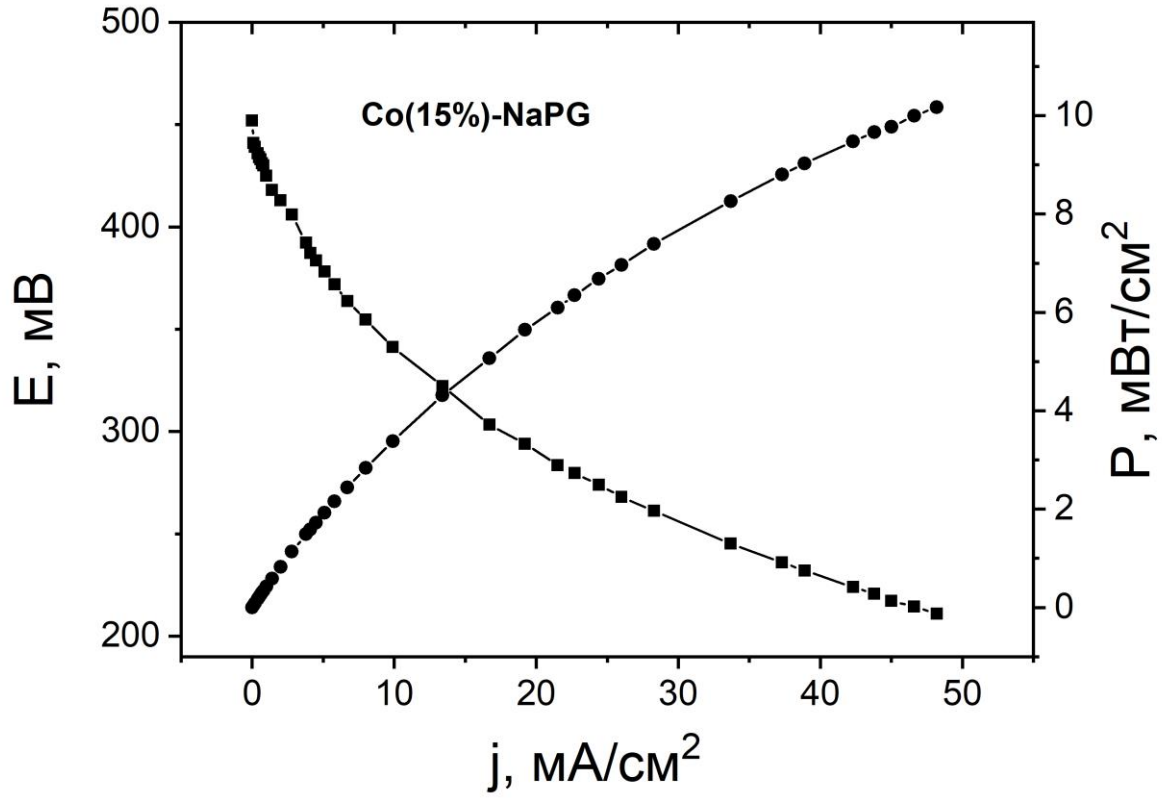



Рисунок 3.13 – Диагностические характеристики мембранно-электродного блока Pt/C/Nf/Co(15%)-NaPG/C в составе протонообменного мембранного топливного элемента: поляризационная кривая (черные квадраты); кривая зависимости плотности мощности от плотности тока (черные круги)

Измерения в топливном элементе показали, что напряжение разомкнутой цепи (холостого хода) для системы Co(15%)-NaPG достигло 452 мВ. Это значение хотя и уступает платиновому эталону (998 мВ), находится в диапазоне, характерном для катализаторов на основе неблагородных металлов, и

свидетельствует об отсутствии внутренних дефектов сборки. При снятии диагностических характеристик максимальная плотность тока составила 48,2 мА/см$^2$, а соответствующая ей максимальная плотность мощности – 10,17 мВт/см$^2$.

Для сравнения, в аналогичных условиях ячейка с Pt/C обеспечивала мощность 677 мВт/см$^2$ при токе 3048 мА/см$^2$, что превосходит показатели Co(15%)-NaPG примерно на порядок, что объясняется значительно более высокой собственной активностью платины. Однако при сопоставлении с чисто углеродным катодом (Vulcan XC-72), где максимальная плотность мощности не превышала 0,64 мВт/см$^2$, а ток – 3,42 мА/см$^2$, комплекс Co(15%)-NaPG демонстрирует более чем десятикратное превосходство. Это неопровержимо доказывает, что каталитический вклад обеспечивается именно координационными центрами $Co^{2+}$, а не углеродной подложкой.

Полученные результаты согласуются с данными электрохимического исследования на вращающемся дисковом электроде, где Co(15%)-NaPG показал четырехэлектронный механизм восстановления кислорода. Более высокая плотность мощности по сравнению с Cu(20%)-NaPG (6,97 мВт/см$^2$) объясняется, вероятно, оптимальной морфологией, обеспечивающей лучшую доступность активных центров, несмотря на меньшую стабильность во времени. В целом, испытания в реальной топливной ячейке подтверждают принципиальную применимость Co(15%)-NaPG в качестве катодного катализатора РВК.

### 3.2.5 Морфологические и структурные особенности

Для понимания причин зависимости каталитической активности от содержания кобальта были проведены исследования морфологии и структуры полученных материалов методами атомно-силовой микроскопии и просвечивающей электронной микроскопии. Результаты представлены на Рисунке 3.14.

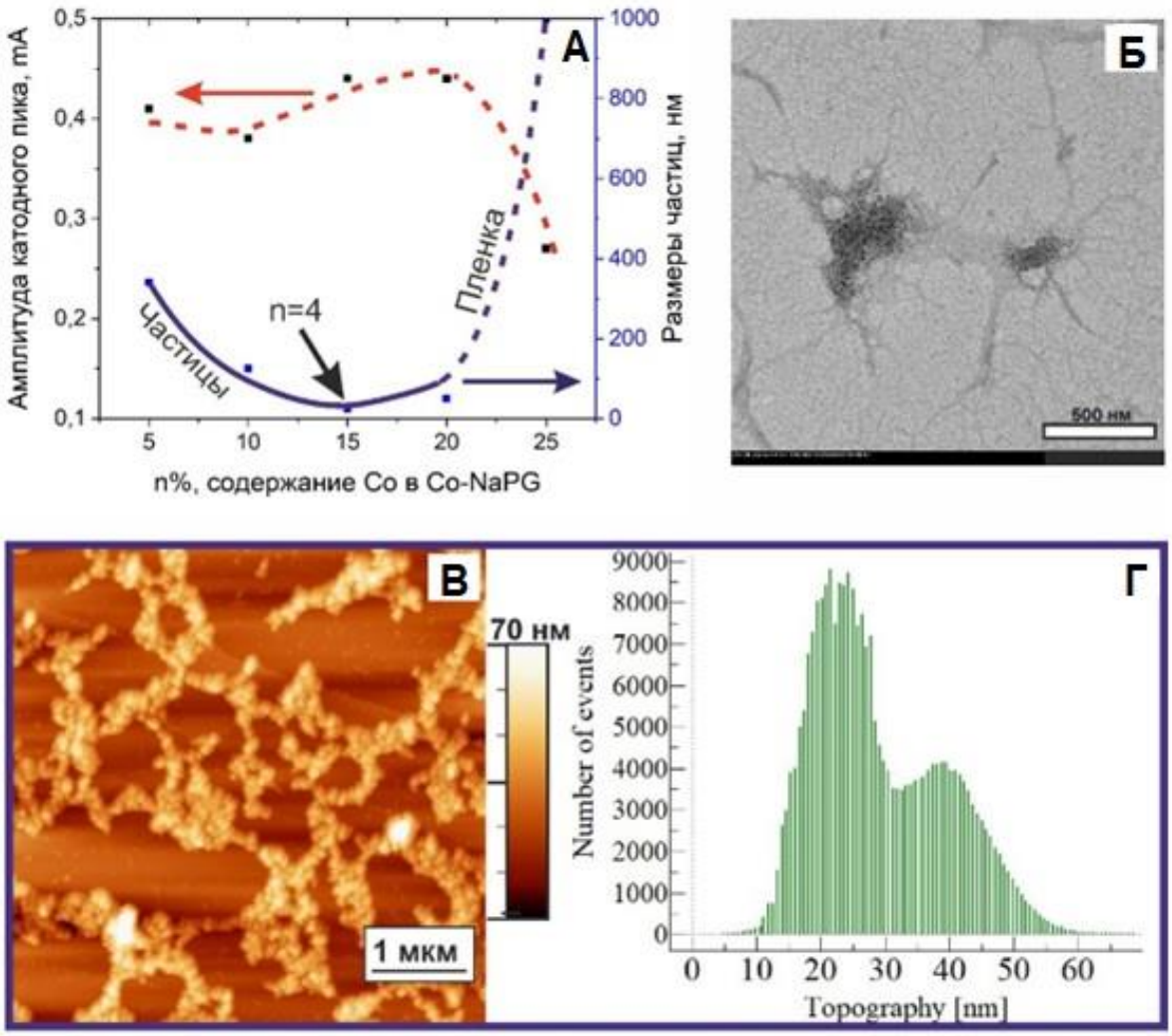



Рисунок 3.14 – Морфологические характеристики и амплитуды пика восстановления кислорода на кривых ЦВА образцов Co(n%)-NaPG от содержания кобальта (**А**); ПЭМ (**Б**) и АСМ (**В**) изображения агрегатов Co-NaPG с содержанием кобальта 15% и соответствующая АСМ-изображению топографическая гистограмма (**Г**)

Все образцы Co(n%)-NaPG образуют агрегаты, равномерно распределённые по поверхности подложки. Наиболее крупные агрегаты с характерным размером около 340 нм наблюдаются для Co(5%)-NaPG (Рисунок 3.14А). С увеличением содержания металла до 10% размер агрегатов заметно уменьшается. Оптимальные образцы (Co(15%)-NaPG и Co(20%)-NaPG) демонстрируют наименьшие размеры агрегатов, лежащие в диапазоне 25-30 нм. Однако между этими двумя образцами существует принципиальное различие в морфологии. Как видно из ПЭМ и АСМ-

изображений (Рисунки 3.14Б, 3.14В, 3.14Г), Co(15%)-NaPG характеризуется разветвлённой, рыхлой структурой с развитой поверхностью и многочисленными порами. Напротив, Co(20%)-NaPG образует почти сплошную равномерную плёнку с меньшей удельной поверхностью.

Именно разветвлённая морфология Co(15%)-NaPG обеспечивает максимальную доступность активных центров $Co^{2+}$ для растворённого кислорода, а также эффективный транспорт продуктов реакции. В случае Co(20%)-NaPG, несмотря на столь же малый размер агрегатов, плотная упаковка частиц приводит к снижению эффективной площади поверхности и, как следствие, к худшим электрохимическим характеристикам (меньший ток, более отрицательный потенциал полуволны, $n$ = 3,7). Этот факт однозначно свидетельствует о том, что каталитические свойства определяются не только размером частиц, но и их морфологией и пространственным распределением в композиции.

Для Co(25%)-NaPG вновь наблюдается некоторое увеличение размеров агрегатов, а также, вероятно, нарушение однородности распределения кобальта. Это дополнительно снижает активность и селективность ($n$ = 2,7).

Таким образом, установлена чёткая корреляция: оптимальное содержание $Co^{2+}$ (15 %) способствует формированию мелких (25-30 нм) и одновременно разветвлённых агрегатов с высокой удельной поверхностью, что обеспечивает наилучшие массопереносные и кинетические характеристики РВК.

# ГЛАВА 4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ КАЛИКС[4]РЕЗОРЦИНАРЕНАМИ ПАЛЛАДИЕВЫХ НАНОЧАСТИЦ В РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

В данной главе сообщается об исследовании стабилизированных каликс[4]резорцинаренами палладиевых наночастиц в качестве электрокатализаторов в реакции восстановления кислорода.

## 4.1 Синтез и характеристика нанокомпозитов PdNP-каликсарен

Два водорастворимых производных каликсарена были использованы в качестве стабилизаторов для синтеза наночастиц палладия (PdNP):каликсарен кавитанд на основе резорцина CA($C_4$OH-bpe)$_4$ и каликсарен на основе пирогаллола CA($C_4$OH-3COONa)$_4$ (Схема 4.1) [179].

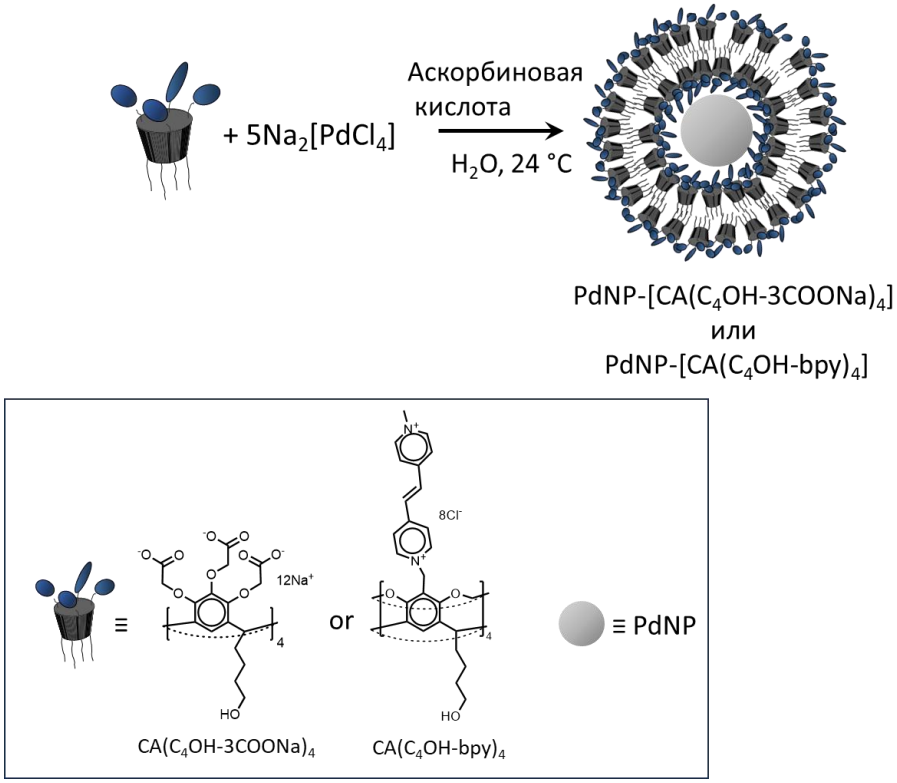



Схема 4.1 – Синтез PdNP-[CA($C_4$OH-3COONa)$_4$] и PdNP-[CA($C_4$OH-bpe)$_4$]

Растворимость этих макроциклов в воде обусловлена наличием заряженных функциональных групп на их верхних краях – карбоксилатных групп в CA($C_4$OH-3COONa)$_4$ и пиридиниевых групп в CA($C_4$OH-bpe)$_4$, которые диссоциируют в

водной среде. В результате каликсарены приобретают заряженные структуры, несущие +8 и -12 зарядов, что обеспечивает сильные электростатические взаимодействия и эффективную стабилизацию металлических наночастиц в процессе их синтеза.

Наночастицы палладия, стабилизированные каликсаренами, синтезировали методом химического восстановления тетрахлоропалладата (II) натрия аскорбиновой кислотой в присутствии 0,2 эквивалента каликсарена (Схема 4.1). Таким образом, на одну молекулу каликсарена приходилось пять ионов палладия. Реакцию проводили при комнатной температуре в течение двух суток, а ее завершение контролировали методом УФ-спектроскопии по исчезновению полосы поглощения тетрахлоропалладата (II) при 423 нм (Рисунок 4.1). В УФ-спектре полученных композиций наблюдается подъем базовой линии по сравнению со спектром чистых каликсаренов, что свидетельствует о формировании дисперсных систем. После завершения реакции композиции очищали от исходных соединений диализом в течение трех часов с использованием диализных мембран с размером пор 1000 Да.

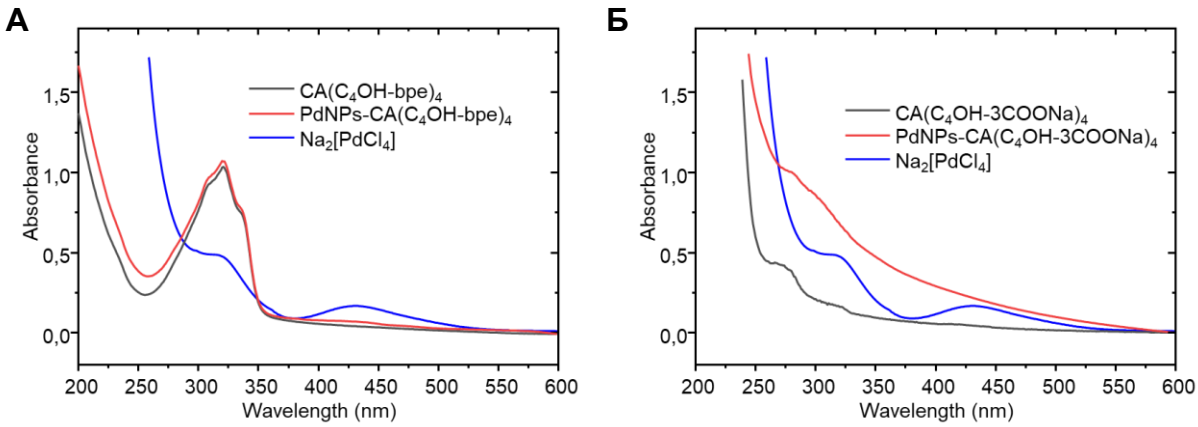



Рисунок 4.1 – УФ спектры (**А**) $CA(C_4OH\text{-}bpe)_4$, PdNP-$[CA(C_4OH\text{-}bpe)_4]$ и $Na_2[PdCl_4]$; (**Б**) $CA(C_4OH\text{-}3COONa)_4$, PdNP-$[CA(C_4OH\text{-}3COONa)_4]$ и $Na_2[PdCl_4]$; $C$[Pd] = 0,05 мМ, $C$(CA) = 0,01 мМ, $H_2O$, 25°C

В ИК-спектре композиции PdNP-$[CA(C_4OH\text{-}3COONa)_4]$ наблюдается сдвиг полосы колебаний карбоксильных групп с 1609 $см^{-1}$ до 1618 $см^{-1}$, что указывает на взаимодействие каликсарена с поверхностью наночастиц палладия через

карбоксильные фрагменты (Рисунок 4.2А). Кроме того, в спектре композиции регистрируется полоса колебаний COOH-группы при 1708 $см^{-1}$, что позволяет предположить наличие внутри- или межмолекулярных водородных связей между карбоксилатными группами.

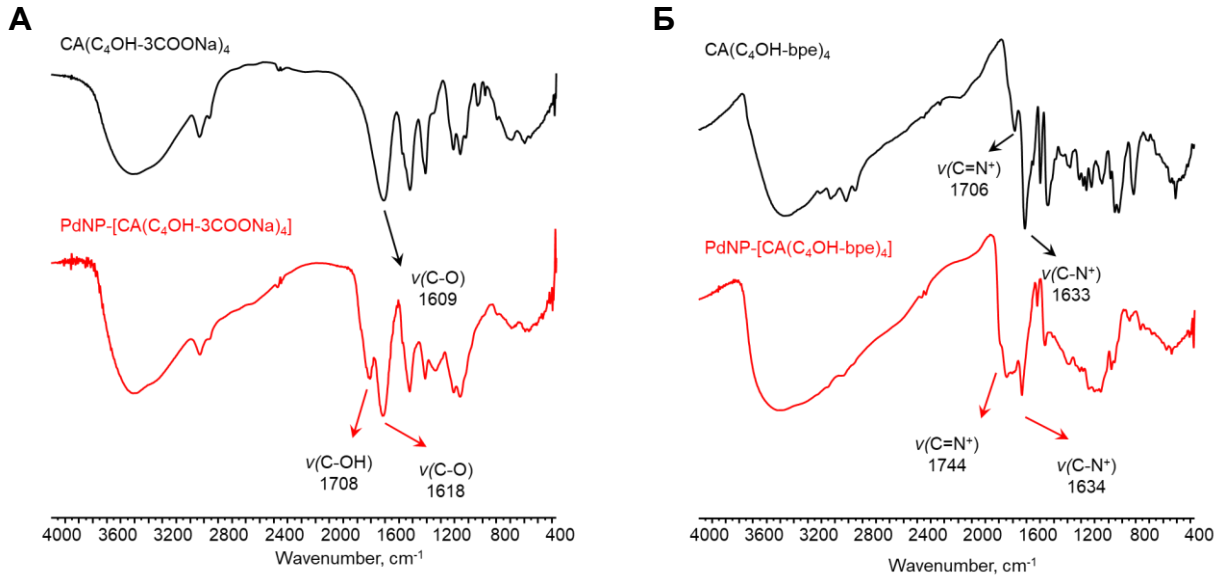



Рисунок 4.2 – ИК-спектры (**А**) $CA(C_4OH\text{-}3COONa)_4$, $PdNP\text{-}[CA(C_4OH\text{-}3COONa)_4]$; (**Б**) $CA(C_4OH\text{-}bpe)_4$, $PdNP\text{-}[CA(C_4OH\text{-}bpe)_4]$ в KBr

По данным динамического рассеяния света (ДРС) гидродинамический диаметр композитов $PdNP\text{-}[CA(C_4OH\text{-}3COONa)_4]$ составляет 16 ± 5 нм (Рисунок 4.3А). Электрофоретическое рассеяние света показало, что поверхностный потенциал композита (ζ-потенциал) равен -28 ± 2 мВ (Рисунок 4.3Б), что свидетельствует не только о стабильности системы в водных средах, но и о наличии карбоксильных групп на поверхности композиции. Таким образом, комбинация данных ИК-спектроскопии и значений ζ-потенциала позволяет заключить, что в композиции $PdNP\text{-}[CA(C_4OH\text{-}3COONa)_4]$ наночастицы палладия покрыты бислоем или мультислоями (Схема 4.1). Первый слой формируется за счет взаимодействия карбоксилатных групп с поверхностью PdNP, а второй (или внешний слой в случае формирования мультислойной структуры) за счет их ориентации в водной среде. Расчеты структуры показали, что высота молекулы $CA(C_4OH\text{-}3COONa)_4$ составляет ~14,5 Å, а ширина варьируется в диапазоне 17,2-20,5 Å (Рисунок 4.4)

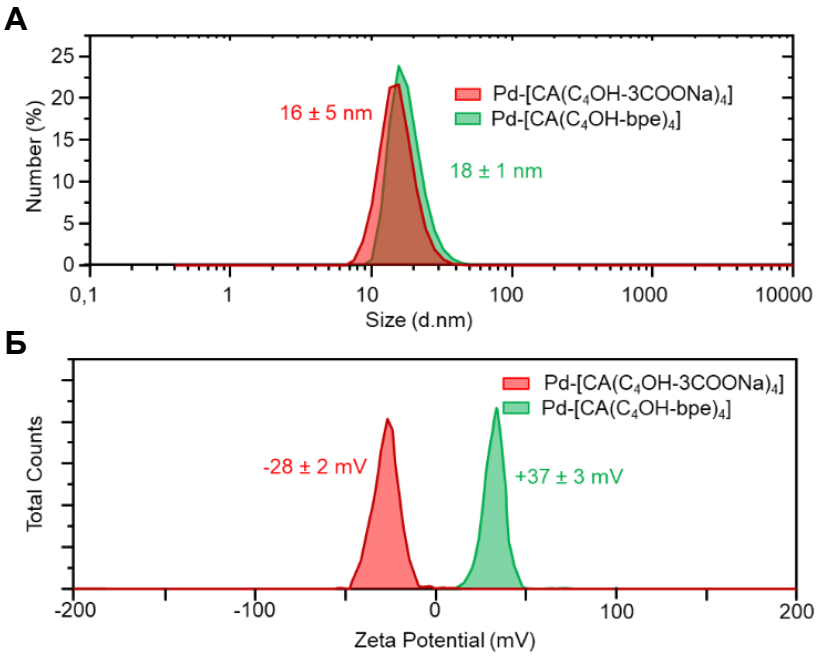



Рисунок 4.3 – Для композиций PdNP-[CA($C_4$OH-3COONa)$_4$] и PdNP-[CA($C_4$OH-bpe)$_4$]: (**А**) Распределение частиц по размерам по данным ДРС и (**Б**) Распределение ζ-потенциала, *C*[Pd] = 2,5 мМ, *C*(CA) = 0,5 мМ, $H_2O$, 25°C

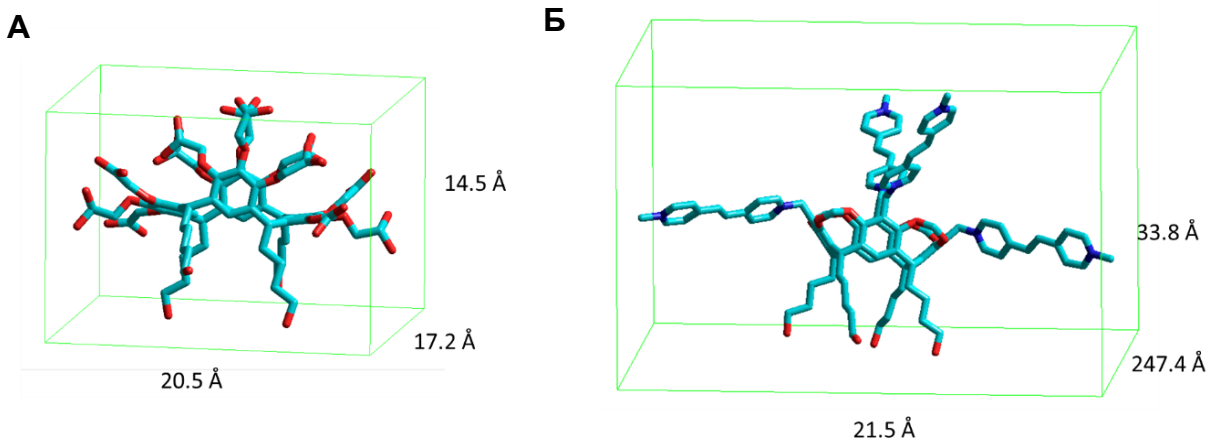



Рисунок 4.4 – Геометрические параметры молекул каликсаренов (**А**) CA($C_4$OH-3COONa)$_4$ и (**Б**) CA($C_4$OH-bpe)$_4$, рассчитанные методом молекулярного моделирования с использованием программы HyperChem [180]

Для композиции PdNP-[CA($C_4$OH-bpe)$_4$] также предполагается образование би- или мультислоев на поверхности наночастиц палладия. Аналогично композиту PdNP-[CA($C_4$OH-3COONa)$_4$], в ИК-спектре PdNP-[CA($C_4$OH-bpe)$_4$] наблюдается сдвиг полос колебаний пиридиниевых групп, по сравнению со свободным каликсареном CA($C_4$OH-bpe)$_4$, что свидетельствует о взаимодействии

пиридиниевых фрагментов с поверхностью наночастиц (Рисунок 4.2Б). В отличие от PdNP-[CA($C_4$OH-3COONa)$_4$], композиция PdNP-[CA($C_4$OH-bpe)$_4$] характеризуется положительным ζ-потенциалом (+37 ± 3 мВ), что подтверждает его устойчивость в водных растворах и ориентацию пиридиниевых групп в сторону водной среды (Рисунок 4.3Б). Гидродинамический диаметр частиц PdNP-[CA($C_4$OH-bpe)$_4$] составляет 18 ± 1 нм (Рисунок 4.3А), что несколько больше, чем у аналога с карбоксилатными группами. Это согласуется с большими размерами исходного каликсарена CA($C_4$OH-bpe)$_4$, высота молекулы которого достигает ~33 Å (Рисунок 4.4Б).

## 4.2 Рентгенофазный анализ

На Рисунке 4.5 представлены рентгеновские дифрактограммы исходных каликсаренов CA($C_4$OH-bpe)$_4$ и CA($C_4$OH-3COONa)$_4$ (панели (а) и (б) на Рисунке 4.5, соответственно), которые не являются кристаллическими, поскольку на дифрактограммах отсутствуют какие-либо рефлексы, за исключением связанных с алюминиевой подложкой (панель (в) на Рисунке 4.5). Однако стоит отметить, что наблюдается незначительное увеличение фонового уровня в диапазоне углов 2θ ~15º-30º, что характерно для аморфных материалов.

Набор рефлексов, связанных с наночастицами палладия (PdNPs), проявляется на рентгеновских дифрактограммах образцов PdNP-[CA($C_4$OH-3COONa)$_4$] и PdNP-[CA($C_4$OH-bpe)$_4$] (панели (а) и (б) на Рисунке 4.6). Их положения отмечены вертикальными красными пунктирными линиями, а соответствующие индексы Миллера приведены в верхней части Рисунка 4.6.

Рефлексы, связанные с наночастицами Pd, в некоторой степени уширены. В целом, существуют два основных источника уширения рефлексов на рентгеновских дифрактограммах: размер кристаллитов $L$ и их деформация $\varepsilon$. Поскольку эти вклады в уширение по-разному зависят от угла Брэгга, их можно определить отдельно с помощью так называемого графика Уильямсона-Холла.

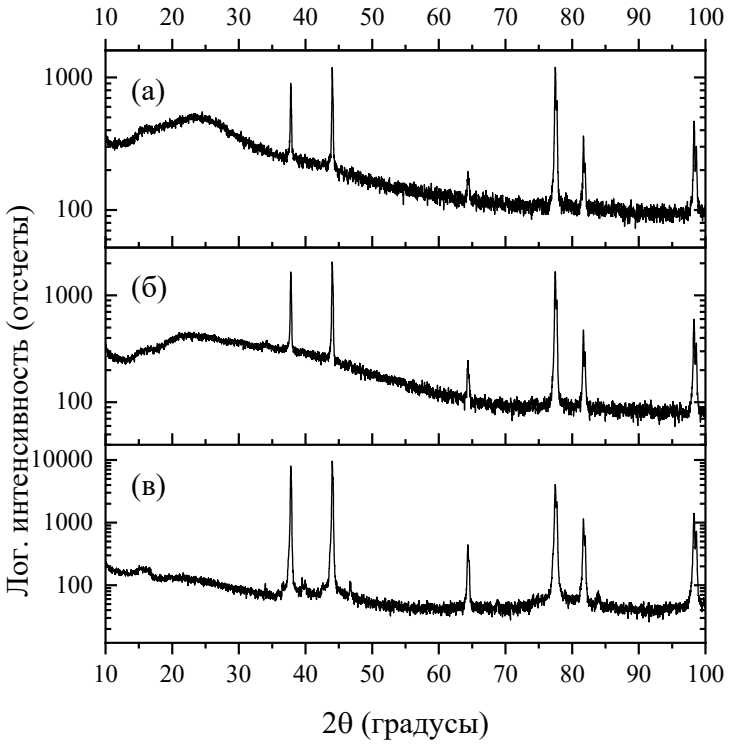



Рисунок 4.5 – Рентгеновские дифрактограммы $CA(C_4OH\text{-}bpe)_4$ (а), $CA(C_4OH\text{-}3COONa)_4$ (б) и алюминиевой подложки (в)

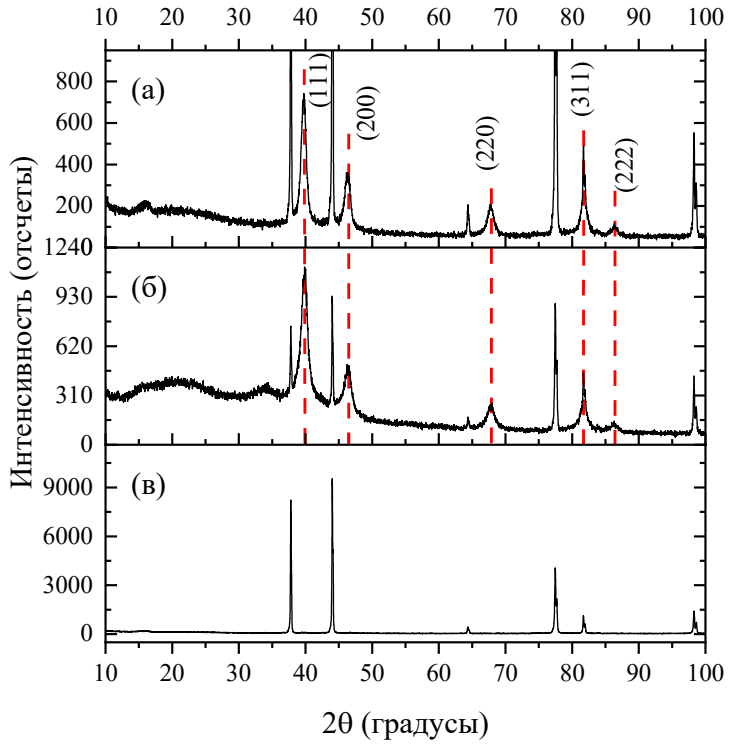



Рисунок 4.6 – Рентгеновские дифрактограммы образцов $PdNP\text{-}[CA(C_4OH\text{-}3COONa)_4]$ (а) и $PdNP\text{-}[CA(C_4OH\text{-}bpe)_4]$ (б), а также алюминиевой подложки (в)

На Рисунке 4.7 показаны графики Уильямсона-Холла для рефлексов Pd, наблюдаемых на дифрактограммах исследуемых образцов. На Рисунке 4.7 θ – угол Брэгга, $\beta_{общ}$ – общая ширина рефлексов. Далее эти графики были аппроксимированы линейной функцией. Значение тока пересечения с осью ординат $a$ определяется выражением:

$$a = {K\lambda}/{L},$$

где $K$ – коэффициент, зависящий от формы наночастиц, который здесь был взят равным 0,9, поскольку предполагалась сферическая форма Pd, $\lambda$ – рабочая длина волны дифрактометра. Значение наклона $b$ определяется как:

$$b = C\varepsilon,$$

где $C$ – константа, взятая здесь равной 0,5.

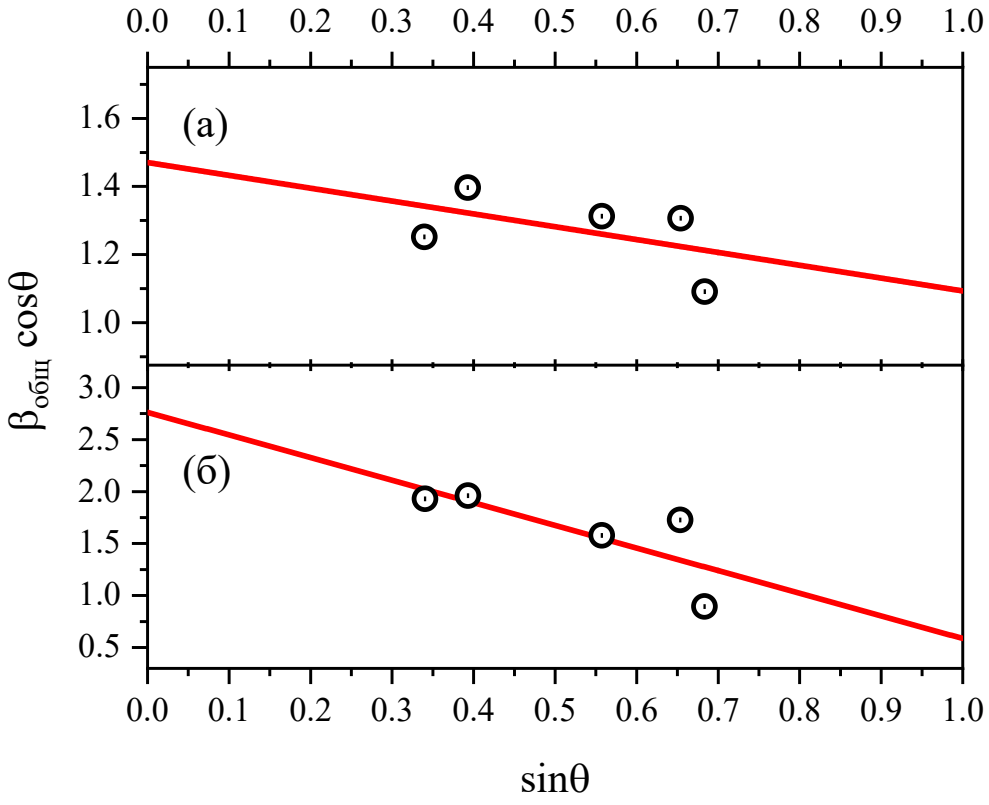



Рисунок 4.7 – Графики Уильямсона-Холла для рефлексов, связанных с наночастицами Pd и определенных на рентгеновских дифрактограммах образцов PdNP-[CA($C_4$OH-3COONa)$_4$] (а) и PdNP-[CA($C_4$OH-bpe)$_4$] (б)

Параметры линейной аппроксимации, соответствующие наилучшему согласию с экспериментальными данными, а также рассчитанные значения размера кристаллитов $L$ и деформации $\varepsilon$ приведены в Таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Параметры линейной аппроксимации графиков Уильямсона-Холла и расчетные значения размера кристаллитов $L$ и деформации $\varepsilon$

| Образец | Параметры линейной аппроксимации | | Размер кристаллитов $L$, нм | Деформация $\varepsilon$, % |
|---|---|---|---|---|
| | Точка пересечения с осью ординат $a$ | Наклон $b$ | | |
| PdNP-[CA($C_4$OH-bpe)$_4$] | 1,5(2) | -0,4(4) | 5(1) | -0,1(1) |
| PdNP-[CA($C_4$OH-3COONa)$_4$] | 2,8(6) | -2(1) | 3(1) | -0,7(4) |

## 4.3 Электрокаталитическая активность: ЦВА, ВДЭ, механизм РВК

Циклические вольтамперограммы для катализаторов PdNP-[CA($C_4$OH-3COONa)$_4$] и PdNP-[CA($C_4$OH-bpe)$_4$], зарегистрированные в атмосферах аргона и кислорода, позволяют оценить влияние стабилизирующей каликс[4]резорцинареновой матрицы на электрохимическое поведение палладиевых наночастиц в РВК (Рисунок 4.8). В атмосфере аргона для исследуемых электродов отсутствует выраженный катодный пик, тогда как при насыщении электролита кислородом появляется дополнительная катодная волна. Это позволяет связать наблюдаемую катодную волну преимущественно с электровосстановлением кислорода, а не с процессами, протекающими на электроде в присутствии $O_2$.

В случае PdNP-[CA($C_4$OH-bpe)$_4$] четко выраженный катодный пик в рассматриваемом диапазоне не формируется. Наиболее отчетливо электрокаталитический эффект проявляется у PdNP-[CA($C_4$OH-3COONa)$_4$]. В кислородсодержащей среде на ЦВА наблюдается выраженный катодный пик в области +0,33 В отн. RHE. Для оценки влияния нанесения PdNP-[CA($C_4$OH-

3COONa)$_4$] целесообразно сопоставить данное значение с характеристиками исходного стеклоуглеродного электрода, для которого пиковый потенциал РВК составляет -0,310 В отн. RHE (вставка на Рисунке 4.8). Таким образом, при использовании электрода с нанесенными стабилизированными CA(C$_4$OH-3COONa)$_4$ палладиевыми наночастицами происходит смещение потенциала восстановления кислорода в положительную область на 0,64 В. Такое смещение имеет принципиальное значение при оценке электрокаталитической активности. Чем более положительным является потенциал, при котором начинается и протекает восстановление кислорода, тем меньшая дополнительная поляризация требуется для достижения сопоставимого электрохимического отклика. Следовательно, по сравнению с чистым стеклоуглеродным электродом присутствие стабилизированных PdNP существенно облегчает протекание РВК и приводит к снижению ее перенапряжения.

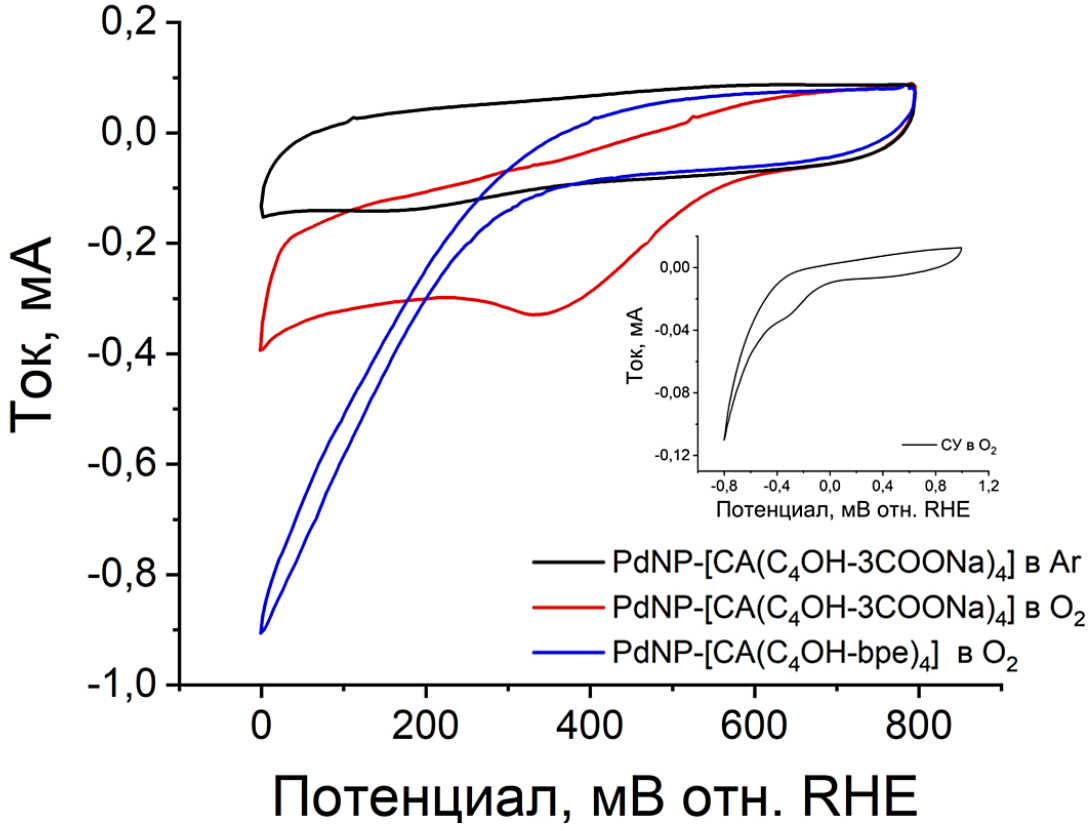



Рисунок 4.8 – ЦВА-кривые катализаторов PdNP-[CA(C$_4$OH-3COONa)$_4$] и PdNP-[CA(C$_4$OH-bpe)$_4$] в атмосфере $O_2$ и Ar; (вставка) – ЦВА кривая для СУ в $O_2$

При переходе к атмосфере кислорода на линейных вольтамперограммах появляется (Рисунок 4.9) катодная волна, обусловленная началом восстановления кислорода. Для катализатора PdNP-[CA($C_4$OH-3COONa)$_4$] данный отклик выражен более корректно с точки зрения дальнейшего кинетического анализа: с увеличением скорости вращения рабочего электрода катодный ток возрастает, что соответствует усилению подвода реагента к поверхности электрода. Такое поведение является ожидаемым для системы, в которой процесс восстановления кислорода в значительной степени определяется массопереносом.

Для катализатора PdNP-[CA($C_4$OH-bpe)$_4$] характер отклика отличается (Рисунок 4.10) от типичного поведения, ожидаемого для устойчивого диффузионно-ограниченного процесса. Отсутствие выраженного плато и уменьшение тока при увеличении скорости вращения не позволяет однозначно интерпретировать данный образец как более активный катализатор. Следовательно, его поведение требует дополнительной проверки и не может служить надежной основой для уверенного количественного вывода о механизме РВК.

Количественная оценка по уравнению Коутецкого-Левича была выполнена для катализатора PdNP-[CA($C_4$OH-3COONa)$_4$], для которого были построены линейные зависимости по шести точкам (Рисунок 4.11) для каждого из трех потенциалов. Полученные значения кажущегося числа электронов составили 3,2e, 3,5e и 3,6e. Эти результаты свидетельствуют о преимущественно четырехэлектронном пути восстановления кислорода. В то же время отклонение от идеального значения $n$ = 4 указывает на наличие небольшого вклада альтернативного канала реакции, вероятно связанного с частичным образованием пероксидов $H_2O_2$.

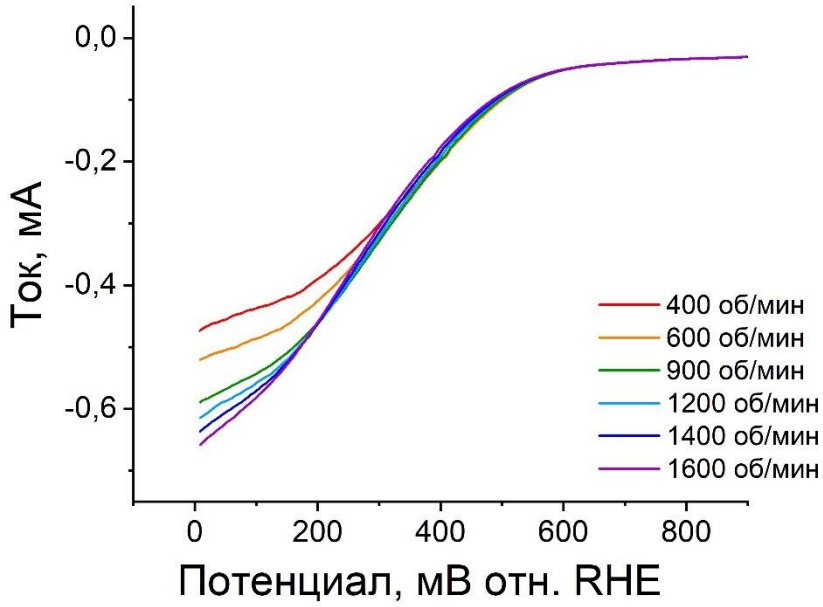



Рисунок 4.9 – Кривые ЛВА для катализатора PdNP-[CA($C_4$OH-3COONa)$_4$] при восстановлении $O_2$

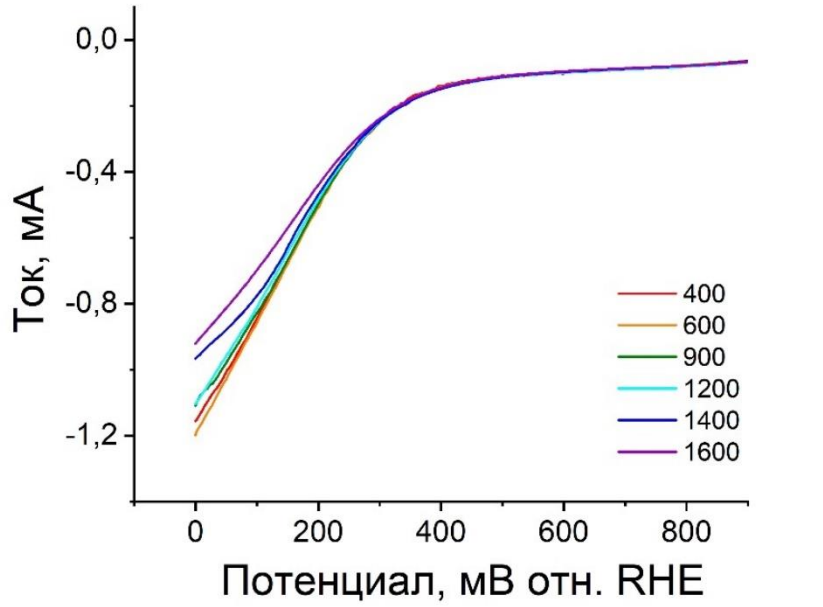



Рисунок 4.10 – Кривые ЛВА для катализатора PdNP-[CA($C_4$OH-bpe)$_4$] при восстановлении $O_2$

Разброс значений *n* по потенциалам является допустимым, поскольку механизм и селективность реакции восстановления кислорода могут изменяться в зависимости от потенциала. Поэтому корректнее интерпретировать полученный

результат как диапазон 3,2-3,6e, отражающий близость процесса к четырехэлектронному механизму при сохранении некоторого отклонения от идеальной селективности.

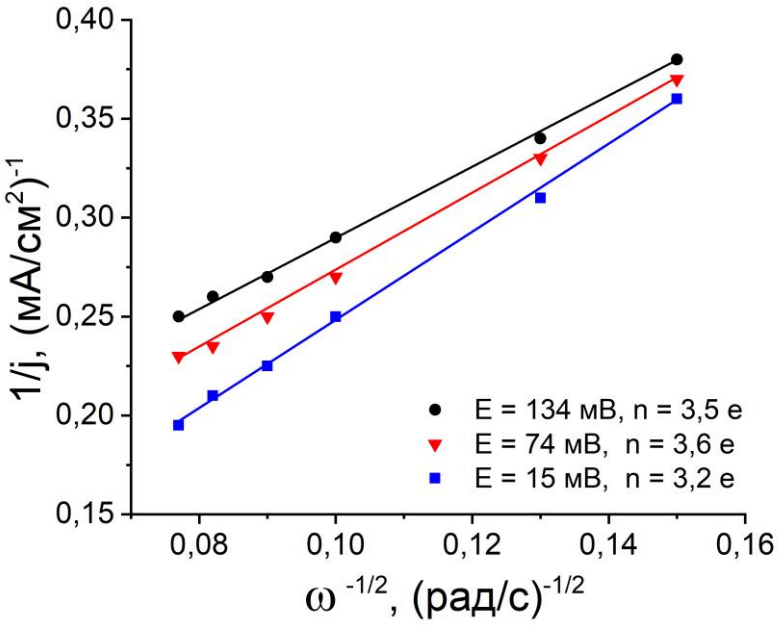



Рисунок 4.11 – Количество электронов *n* в РВК для катализатора PdNP-[CA($C_4$OH-3COONa)$_4$]

В целом, совокупность данных показывает, что катализатор PdNP-[CA($C_4$OH-3COONa)$_4$] демонстрирует более воспроизводимое и физически согласованное поведение в условиях ВДЭ и ЦВА-измерений. Он обеспечивает линейные зависимости, необходимые для анализа по Коутецкому-Левичу, и характеризуется значениями числа электронов, близкими к четырем. Катализатор PdNP-[CA($C_4$OH-bpe)$_4$], напротив, показывает менее типичное поведение, не позволяющее уверенно использовать его данные для строгой интерпретации механизма восстановления кислорода.

## 4.4 Испытания в мембранно-электродном блоке в составе ПОМТЭ

Для оценки реального каталитического действия в условиях, приближенных к практическим, PdNP-[CA($C_4$OH-3COONa)$_4$] и PdNP-[CA($C_4$OH-bpe)$_4$] были испытаны в составе мембранно-электродного блока протонообменного мембранного топливного элемента. Поляризационные кривые и кривые зависимости плотности мощности *P* от плотности тока *j* ПОМТЭ с МЭБ Pt-C/Nf/PdNP-[CA($C_4$OH-3COONa)$_4$] и Pt-C/Nf/PdNP-[CA($C_4$OH-bpe)$_4$] показаны на Рисунках 4.12 и 4.13. Диагностические характеристики ПОМТЭ с МЭБ Pt-C/Nf/PdNP-[CA($C_4$OH-3COONa)$_4$] и Pt-C/Nf/PdNP-[CA($C_4$OH-bpe)$_4$] в сравнении с характеристиками ПОМТЭ с референсным МЭБ Pt-C/Nf/Pt-C приведены в Таблице 4.2.

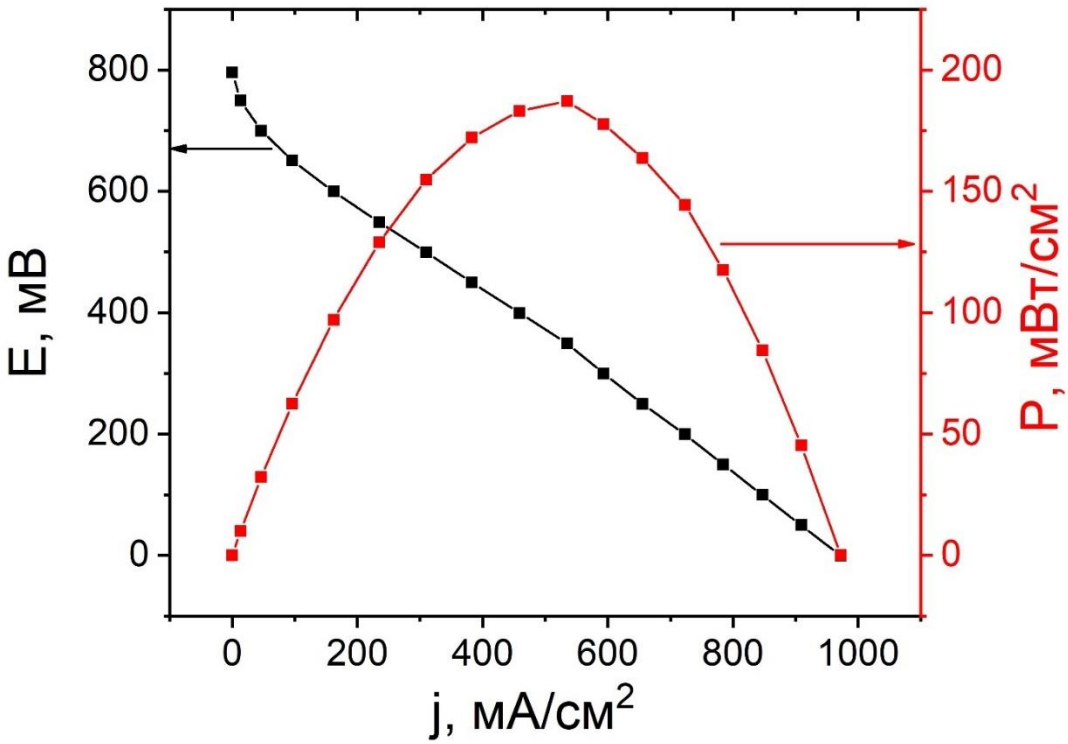



Рисунок 4.12 – Поляризационная кривая и кривая зависимости плотности мощности от плотности тока ПОМТЭ с МЭБ Pt-C/Nf/PdNP-[CA($C_4$OH-3COONa)$_4$]

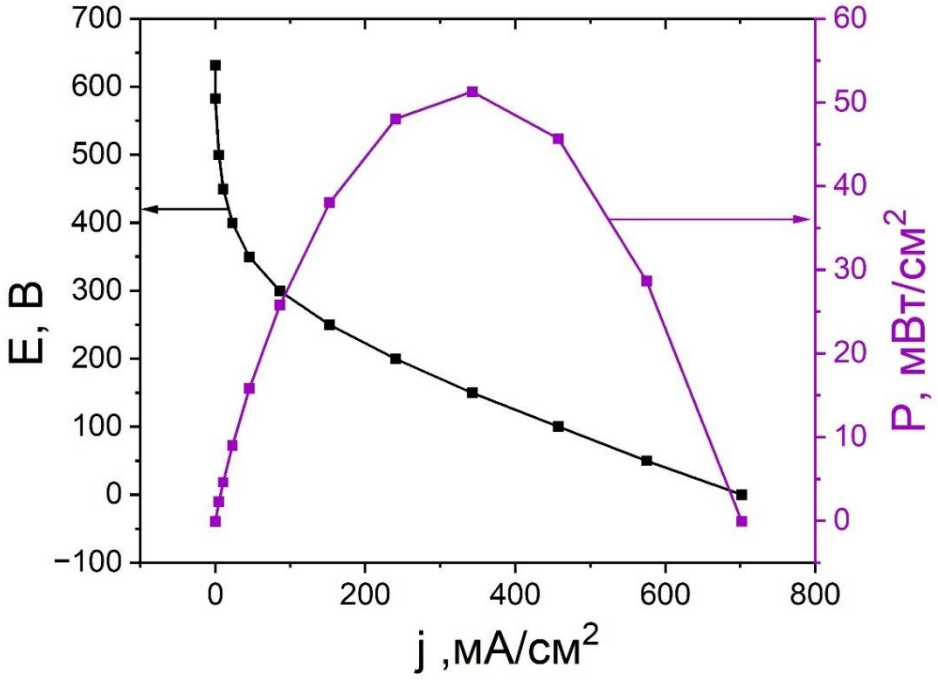



Рисунок 4.13 – Поляризационная кривая и кривая зависимости плотности мощности от плотности тока ПОМТЭ с МЭБ Pt-C/Nf/PdNP-[CA($C_4$OH-bpe)$_4$]

Таблица 4.2 – Диагностические характеристики ПОМТЭ с МЭБ Pt-C/Nf/PdNP-[CA($C_4$OH-3COONa)$_4$] и Pt-C/Nf/PdNP-[CA($C_4$OH-bpe)$_4$] в сравнении с характеристиками ПОМТЭ с референсным МЭБ Pt-C/Nf/Pt-C

| Анод | Катод | Загрузка металла | НХХ, мВ | *j*, мА/см$^2$ | *P*, мВт/см$^2$ | Отношение удельной мощности к массе металла, мВт/(мг·см$^2$) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Pt-C | PdNP-[CA($C_4$OH-3COONa)$_4$] | 0,078 | 800 | 972 | 178 | 2274 |
| Pt-C | PdNP-[CA($C_4$OH-bpe)$_4$] | 0,214 | 702 | 630 | 51 | 238 |
| Pt-C | Pt-C | 1 | 998 | 3048 | 677 | 677 |

Для катализатора PdNP-[CA($C_4$OH-3COONa)$_4$] (Рисунок 4.12) напряжение холостого хода (НХХ) составляет 800 мВ, что характерно для палладиевых катодов. Поляризационная кривая демонстрирует три характерные области: кинетически контролируемую (>0,6 В), где наблюдается резкое падение напряжения из-за

активационных потерь; омическую (0,3-0,6 В), где падение напряжения линейно и определяется сопротивлением мембраны и контактов; и диффузионно-контролируемую (<0,3 В), где резкое падение напряжения обусловлено массопереносными ограничениями. Максимальная плотность мощности достигает 178 мВт/см$^2$ при плотности тока 535 мА/см$^2$ и напряжении 350 мВ. Это один из лучших показателей для катодов на основе палладия, что свидетельствует о высокой внутренней активности катализатора и эффективной организации каталитического слоя. Отношение удельной мощности к массе металла катализатора PdNP-[CA($C_4$OH-3COONa)$_4$] равно 2274 мВт/(мг·см$^2$), что в 3,4 раза превышает показатель коммерческого платинового катализатора.

Для катализатора PdNP-[CA($C_4$OH-bpe)$_4$] (Рисунок 4.13) НХХ составляет 702 мВ, что ниже, чем у анионной системы, указывая на более высокие кинетические барьеры. Поляризационная кривая имеет более крутой спад напряжения в кинетической области, что говорит о более высоких активационных потерях, вероятно, связанных с частичной блокировкой активных центров пиридиниевыми группами и стерическими затруднениями. Максимальная плотность мощности достигает 51 мВт/см$^2$ при значительно более низком напряжении в 150 мВ. Отношение плотностей мощности в ~3,5 раза (178 против 51 мВт/см$^2$) подтверждает критическую роль архитектуры каликсаренового лиганда: карбоксилат-функционализированный пирогаллоларен создает оптимальный интерфейс для РВК, тогда как пиридиниевый резорцинарен вносит существенные ограничения как кинетического, так и транспортного характера.

## 4.5 Электрохимическая импедансная спектроскопия

ЭИС применяли для разделения вкладов омического сопротивления, кинетики переноса заряда и диффузионных ограничений в общем сопротивлении ячейки. Спектры регистрировали в диапазоне частот 1 Гц-50 кГц при напряжениях, соответствующих области максимальной мощности для каждого катализатора: для PdNP-[CA($C_4$OH-3COONa)$_4$] при 300 и 350 мВ (Рисунок 4.14), для PdNP-[CA($C_4$OH-bpe)$_4$] при 100 и 150 мВ (Рисунок 4.15). Различие в потенциалах

обусловлено тем, что максимум мощности для менее активного катализатора достигается при значительно более низких напряжениях из-за его низкой активности и высоких поляризационных потерь.

На диаграммах Найквиста для обоих образцов наблюдаются характерные полуокружности, которые могут быть аппроксимированы эквивалентной схемой, включающей омическое сопротивление $R_{\Omega}$, сопротивление переносу заряда $R_{ct}$, элемент постоянной фазы (CPE) и элемент Варбурга (W), отражающий диффузионные ограничения в пористой структуре углеродного носителя Vulcan XC-72. Сопротивление переносу заряда $R_{ct}$ определяется как диаметр полуокружности (разность между значениями действительной части импеданса при низких и высоких частотах).

Важно отметить, что $R_{ct}$ отражает кинетический барьер электрохимической реакции: чем выше $R_{ct}$, тем медленнее перенос заряда при данном потенциале.

Для катализатора PdNP-[CA($C_4$OH-3COONa)$_4$] при 300 мВ диаметр полуокружности меньше, чем при 350 мВ. Это означает, что $R_{ct}$ возрастает с увеличением напряжения – от 300 к 350 мВ. Такое поведение является классическим для электрохимических реакций: при более высоких потенциалах (ближе к равновесному) перенапряжение меньше, скорость реакции снижается, и кинетический барьер (сопротивление переносу заряда) становится больше. При 300 мВ (более низкий потенциал, большее перенапряжение) реакция идет быстрее, и $R_{ct}$ меньше. Это подтверждает, что в области 300-350 мВ катализатор PdNP-[CA($C_4$OH-3COONa)$_4$] работает в кинетически контролируемой или смешанной области, где изменение потенциала существенно влияет на скорость переноса электрона.

Для катализатора PdNP-[CA($C_4$OH-bpe)$_4$] при 100 мВ диаметр полуокружности меньше, чем при 150 мВ, то есть $R_{ct}$ также возрастает с ростом напряжения – от 100 к 150 мВ. Это полностью соответствует ожидаемому поведению: при более высоком потенциале (150 мВ) кинетика замедляется, и сопротивление переносу заряда увеличивается. Однако абсолютные значения $R_{ct}$ для PdNP-[CA($C_4$OH-bpe)$_4$] при 100-150 мВ остаются меньше, чем для PdNP-

[CA($C_4$OH-3COONa)$_4$] при 300-350 мВ. Это объясняется не тем, что первый более активен, а тем, что он работает при значительно более низких потенциалах, где перенапряжение велико, и формально $R_{ct}$ может быть меньше из-за высокой движущей силы реакции. Кроме того, для PdNP-[CA($C_4$OH-bpe)$_4$] при низких потенциалах доминирует кинетический контроль, и диффузионные ограничения минимальны, что также уменьшает общий импеданс. В случае PdNP-[CA($C_4$OH-3COONa)$_4$] при высоких потенциалах к кинетическому барьеру добавляются значительные диффузионные потери (элемент Варбурга), что дополнительно увеличивает полное сопротивление.

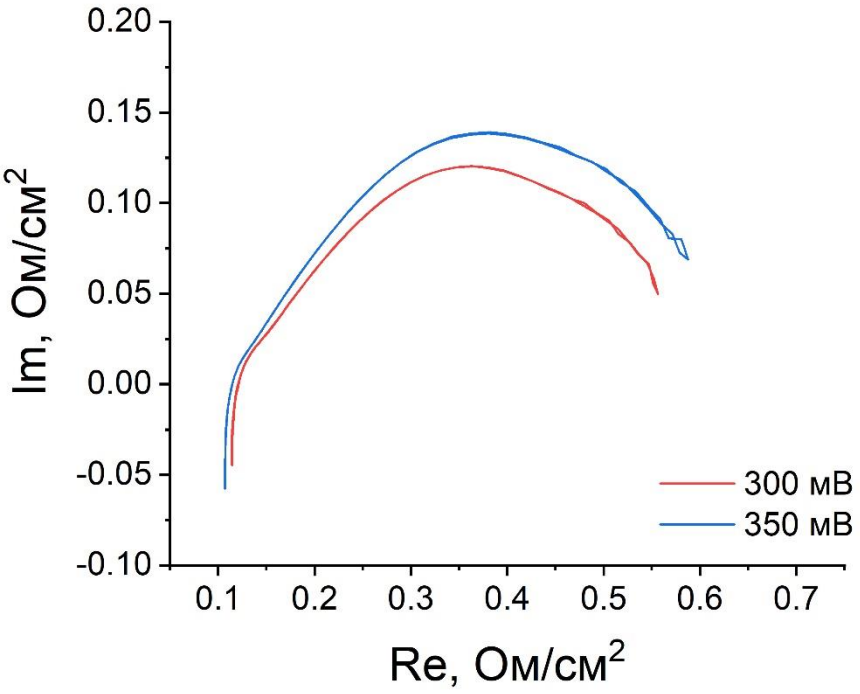



Рисунок 4.14 – Импедансы при развертке частоты от 1 Гц до 50 кГц ПОМТЭ Pt-C/Nf/PdNP-[CA($C_4$OH-3COONa)$_4$] при температуре 80 °C и напряжениях 300 и 350 мВ

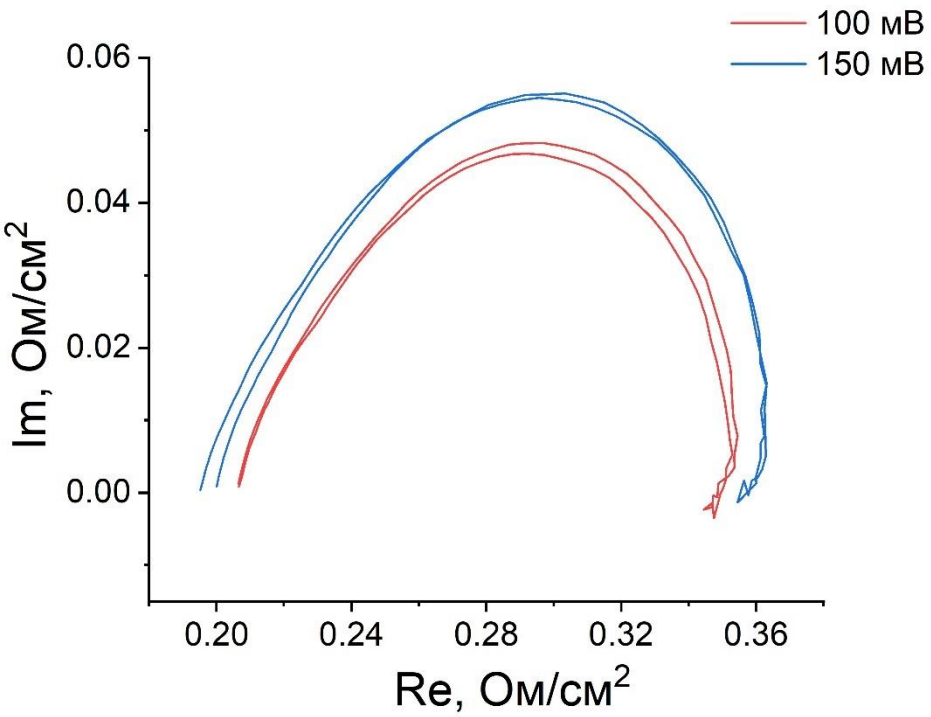



Рисунок 4.15 – Импедансы при развертке частоты от 1 Гц до 50 кГц ПОМТЭ Pt-C/Nf/PdNP-[CA($C_4$OH-bpe)$_4$] при температуре 80 °C и напряжениях 100 и 150 мВ

Таким образом, корректная интерпретация импедансных данных требует учета того, что:

- $R_{ct}$ всегда возрастает с ростом потенциала (приближением к равновесию) для данной реакции;
- сравнение Rct при разных потенциалах для разных катализаторов не является прямым – оно отражает как внутреннюю активность, так и рабочую точку;
- для PdNP-[CA($C_4$OH-3COONa)$_4$] при 300-350 мВ большое значение Rct обусловлено как кинетическим замедлением при высоком потенциале, так и сильными диффузионными ограничениями, которые становятся лимитирующими при высоких плотностях тока;
- для PdNP-[CA($C_4$OH-bpe)$_4$] при 100-150 мВ низкое значение Rct связано с работой в области большого перенапряжения (быстрая кинетика в неравновесных условиях) и отсутствием существенных диффузионных потерь из-за малой скорости реакции.

Омическое сопротивление $R_\Omega$ (пересечение с осью Re при высоких частотах) для обоих образцов составляет ~0,1-0,2 Ом/см$^2$ и практически не зависит от напряжения и типа катализатора, что указывает на сопоставимые контактные и мембранные потери, а также на хорошую электронную проводимость углеродного носителя. При низких частотах (<10 Гц) на спектрах PdNP-[CA($C_4$OH-3COONa)$_4$] наблюдается более выраженный рост мнимой части импеданса (элемент Варбурга), что подтверждает наличие значительных диффузионных ограничений в пористой структуре каталитического слоя. Для PdNP-[CA($C_4$OH-bpe)$_4$] элемент Варбурга выражен слабее, что согласуется с его работой в кинетической области.

Полученные данные ЭИС хорошо коррелируют с поляризационными кривыми: высокая мощность PdNP-[CA($C_4$OH-3COONa)$_4$] достигается за счет быстрой кинетики, но при этом система упирается в диффузионный предел, что требует оптимизации транспортных свойств. Для PdNP-[CA($C_4$OH-bpe)$_4$] основной проблемой является медленная кинетика и улучшение активности лиганда является приоритетным.

## 4.6 Долговременная стабильность

Стабильность катализаторов оценивали в хрономощностных испытаниях при постоянной нагрузке, соответствующей максимальной мощности, в течение 10 часов (Рисунок 4.16). Оба катализатора нанесены на углеродный носитель Vulcan XC-72, который играет ключевую роль в иммобилизации наночастиц и предотвращении их агломерации.

Для катализатора PdNP-[CA($C_4$OH-3COONa)$_4$] начальная плотность мощности 178 мВт/см$^2$. В течение первых 2 часов наблюдается незначительное падение (~2-3 %), что связано с начальной адаптацией каталитического слоя и возможной перестройкой бислойной структуры. Затем скорость деградации замедляется, и через 10 часов мощность снижается до ~166-167 мВт/см$^2$, что соответствует общей потере менее 6 % (сохранение >94 % начальной активности). Такая высокая стабильность объясняется комплексом факторов:

- углеродный носитель обеспечивает механическую фиксацию PdNP, предотвращая их миграцию и коалесценцию;
- карбоксилатные группы $CA(C_4OH\text{-}3COONa)_4$ электрохимически инертны в рабочем диапазоне потенциалов (0,4-0,5 В) и не претерпевают необратимых превращений;
- водородные связи между карбоксилатными группами в бислойной структуре сохраняют ее целостность, обеспечивая непрерывную защиту поверхности палладия;
- отсутствие окисления углеродного носителя при рабочих потенциалах подтверждается стабильностью омического сопротивления в ЭИС.
- для PdNP-$[CA(C_4OH\text{-}bpe)_4]$ начальная мощность 51 мВт/см$^2$. В первые 2 часа падение составляет ~8 %, что указывает на более быструю начальную деградацию. Через 10 часов мощность снижается до ~43-44 мВт/см$^2$, что соответствует общей потере менее 16 % (сохранение >84 % начальной активности). Более заметное падение активности для катионной системы связано с:
- частичной электрохимической нестабильностью пиридиниевых групп, которые могут восстанавливаться при катодных потенциалах (особенно в области 0-0,2 В), что изменяет их заряд и ослабляет связывание с поверхностью палладия;
- меньшей механической стабильностью бислоя из-за объемных винилипиридиниевых «рукавов», создающих напряженную структуру, более подверженную разрушению при длительной поляризации;
- возможной адсорбцией продуктов деградации пиридиниевых групп на поверхности Pd и углеродного носителя, что приводит к дополнительной блокировке активных центров;
- более слабой адсорбцией каликсарена на углеродном носителе, что снижает эффективность удерживания частиц.

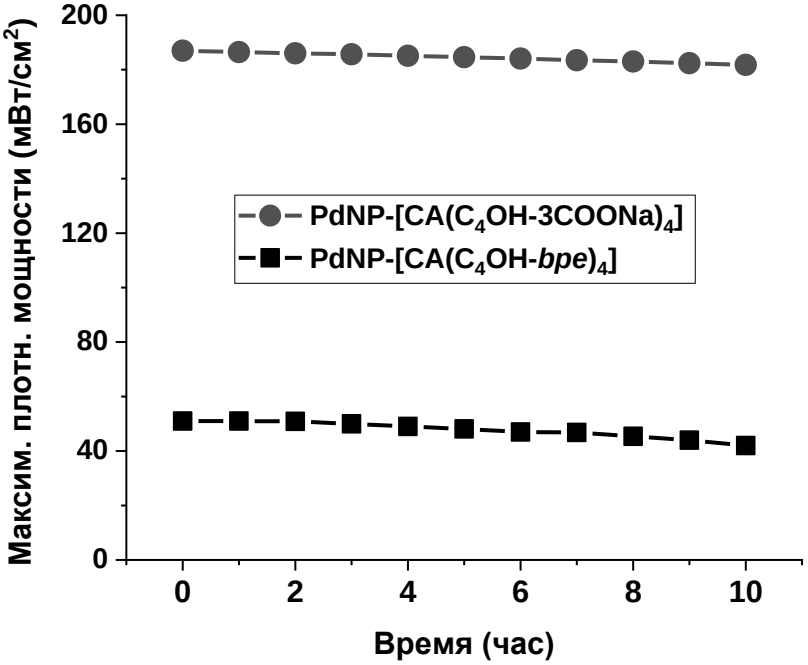



Рисунок 4.16 – Зависимость плотности мощности исследованных катализаторов PdNP-[CA($C_4$OH-3COONa)$_4$] и PdNP-[CA($C_4$OH-bpe)$_4$] от времени работы ПОМТЭ

Несмотря на более высокую скорость деградации, оба катализатора демонстрируют удовлетворительную стабильность для лабораторных образцов. Сравнение с литературными данными (потеря 10-30 % за 10-20 ч для многих Pd/C систем [181]) показывает, что разработанные каталитические системы, особенно PdNP-[CA($C_4$OH-3COONa)$_4$], находятся на передовом уровне.

Таким образом, полученные результаты показывают, что анионный каликсарен CA($C_4$OH-3COONa)$_4$ является эффективным стабилизатором и промотором для PdNP в реакции восстановления кислорода, обеспечивая высокую мощность и стабильность, но требующим оптимизации транспортных свойств. Катионный аналог CA($C_4$OH-bpe)$_4$ уступает по всем параметрам, но может быть улучшен путем модификации лиганда.

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлены закономерности формирования медных пектатных композиций Cu(n%)-NaPG, а также влияние содержания меди в Cu(n%)-NaPG на электрокаталитическую активность в РВК. Методом ЭПР подтверждено формирование изолированных координационных центров $Cu^{2+}$ в полимерной матрице, а электрохимическими исследованиями определен оптимальный состав Cu(20%)-NaPG, характеризующийся потенциалом полуволны -165 мВ, числом переносимых электронов $n$ = 3,95 и плотностью мощности 6,97 мВт/см$^2$ в составе ПОМТЭ.

2. Показано влияние содержания кобальта в композициях Co(n%)-NaPG на электрокаталитические свойства в РВК. Установлено, что максимальную электрокаталитическую активность проявляет Co(15%)-NaPG, который характеризуется преимущественно четырехэлектронным механизмом восстановления кислорода ($n$ = 4,0), а в составе ПОМТЭ демонстрирует плотность мощности 10,17 мВт/см$^2$.

3. Установлено влияние природы стабилизирующего каликс[4]резорцинарена на свойства палладиевых наночастиц в реакции восстановления кислорода. Наиболее эффективной является система PdNP-[CA($C_4$OH-3COONa)$_4$], для которой характерны преимущественно четырехэлектронный механизм РВК ($n$ = 3,2-3,6), плотность мощности 178 мВт/см$^2$ и удельная мощность 2274 мВт/(мг·см$^2$) в составе ПОМТЭ.

4. Проведена сравнительная оценка разработанных электрокаталитических систем относительно платинового эталона в составе МЭБ и подтверждена их принципиальная работоспособность в ПОМТЭ. Палладиевая система PdNP-[CA($C_4$OH-3COONa)$_4$] характеризуется наибольшей удельной мощностью 2274 мВт/(мг·см$^2$), что в 3,4 раза превышает показатель коммерческого платинового катализатора Pt/C. При этом медные и кобальтовые пектатные композиции представляют интерес как каталитические системы, не содержащие благородных металлов, на основе доступных и возобновляемых материалов.

Перспективы дальнейшего развития:

1. Для палладиевых систем – оптимизация мезоструктуры каталитического слоя с целью снижения диффузионных ограничений и повышения массопереноса кислорода.

2. Для кобальтовых пектатных композиций – усиление устойчивости путем введения дополнительных сшивающих агентов или использования гибридных углеродных носителей.

3. Для медных пектатных композиций – повышение электронной проводимости за счет композитирования с проводящими добавками (углеродные нанотрубки, графен).

4. Масштабирование синтеза наиболее перспективных образцов для проведения длительных ресурсных испытаний (более 1000 ч) и оценки экономической эффективности.

# СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ПОМТЭ – протонообменные мембранные топливные элементы

РВК – реакция восстановления кислорода

ЦВА – циклическая вольтамперограмма

ЛВА – линейная вольтамперограмма

ВДЭ – вращающийся дисковый электрод

МЭБ – мембранно-электродный блок

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

АСМ – атомно-силовая микроскопия

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

ДРС – динамическое рассеяние света

РФА – рентгенофазный анализ

ИК-спектроскопия – инфракрасная спектроскопия

УФ-спектроскопия – ультрафиолетовая спектроскопия

ЭИС – электрохимическая импедансная спектроскопия

ИПС – изопропиловый спирт

НХХ – напряжение холостого хода

СУ – стеклоуглерод

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Qu, E. Proton exchange membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cells: Challenges and perspectives / E. Qu, X. Hao, M. Xiao, D. Han, S. Huang, Z. Huang, S. Wang, Y. Meng // Journal of power sources. – 2022. – Vol. 533. – P. 231386.

2. Wang, Z. Application progress of small-scale proton exchange membrane fuel cell / Z. Wang, Z. Liu, L. Fan, Q. Du, K. Jiao // Energy Reviews. – 2023. – Vol. 2. – №. 2. – P. 100017.

3. Багоцкий, В.С. Топливные элементы. Современное состояние и основные научно-технические проблемы / В.С. Багоцкий, Н.В. Осетрова, А.М. Скундин // Электрохимия. – 2003. – Т. 39. – №. 9. – С. 1027-1027.

4. Верхозина, Ю.А. Топливные элементы и их виды / Ю.А. Верхозина // Молодежный вестник ИрГТУ. – 2020. – Т. 10. – №. 1. – С. 72-76.

5. Tellez-Cruz, M.M. Proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs): advances and challenges / M.M. Tellez-Cruz, J. Escorihuela, O. Solorza-Feria, V. Compañ // Polymers. – 2021. – Vol. 13. – №. 18. – P. 3064.

6. Kahraman, H. Recent studies on proton exchange membrane fuel cell components, review of the literature / H. Kahraman, Y. Akın // Energy Conversion and Management. – 2024. – Vol. 304. – P. 118244.

7. Durst, J. Hydrogen oxidation and evolution reaction kinetics on carbon supported Pt, Ir, Rh, and Pd electrocatalysts in acidic media / J. Durst, C. Simon, F. Hasché, H.A. Gasteiger // Journal of The Electrochemical Society. – 2015. – Vol. 162. – №. 1. – P. F190-F203.

8. Li, C. Platinum-based intermetallics for oxygen reduction catalysis: from binary to high-entropy / C. Li, X. An, Y. Qi, X. Wang, T. Zhang, Y. Liu, L. He, F. Wu, W. Yang, M. Li, Y. Yu // Catal. – 2025. – Vol. 1. – №. 1. – P. 11.

9. Katsounaros, I. The impact of spectator species on the interaction of $H_2O_2$ with platinum–implications for the oxygen reduction reaction pathways / I. Katsounaros, W.B. Schneider, J.C. Meier, U. Benedikt, P.U. Biedermann, A. Cuesta, A.A. Auer, K.J.

Mayrhofer // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2013. – Vol. 15. – №. 21. – P. 8058-8068.

10. Kulkarni, A. Understanding catalytic activity trends in the oxygen reduction reaction / A. Kulkarni, S. Siahrostami, A. Patel, J.K. Nørskov // Chemical reviews. – 2018. – Vol. 118. – №. 5. – P. 2302-2312.

11. Gao, T. Rational Designs of Two-Electron Oxygen-Reduction Electrocatalysts for $H_2O_2$ Production and Its In-Situ Integration with Oxidation Reaction in Green Chemical Processes / T. Gao, S. Ren, W. Guo, W. Yang, P. Li, Z. Jin // Chemical Communications. – 2025.

12. Wang, Q. Recent Advances in Multi-Atom Catalysts for Sustainable Energy Applications / Q. Wang, B. Cheng, S. Cai, X. Li, D. Lu, N. Zhang, C. Chen, H. Zang, Y. Feng, L. Duan, S. Qin, Z. Meng // Molecules. – 2025. – Vol. 30. – №. 13. – P. 2818.

13. Morankar, A. Hydrogen Peroxide-Induced Overoxidation of Fe−N−C Catalysts: Implications for ORR Activity / A. Morankar, P. Atanassov, J. Greeley // ChemPhysChem. – 2024. – Vol. 25. – №. 13. – P. e202400199.

14. Gao, Y. New insight into effect of potential on degradation of Fe-NC catalyst for ORR / Y. Gao, M. Hou, M. Qi, L. He, H. Chen, W. Luo, Z. Shao // Frontiers in Energy. – 2021. – Vol. 15. – №. 2. – P. 421-430.

15. Wang, X.X. Achievements, challenges and perspectives on cathode catalysts in proton exchange membrane fuel cells for transportation / X.X. Wang, M.T. Swihart, G. Wu // Nature Catalysis. – 2019. – Vol. 2. – №. 7. – P. 578-589.

16. Agyekum, E.B. Research progress, trends, and current state of development on PEMFC-new insights from a bibliometric analysis and characteristics of two decades of research output / E.B. Agyekum, J.D. Ampah, T. Wilberforce, S. Afrane, C. Nutakor // Membranes. – 2022. – Vol. 12. – №. 11. – P. 1103.

17. Wu, J. Platinum-based oxygen reduction electrocatalysts / J. Wu, H. Yang // Accounts of chemical research. – 2013. – Vol. 46. – №. 8. – P. 1848-1857.

18. Park, K.Y. Mitigating Pt loss in polymer electrolyte membrane fuel cell cathode catalysts using graphene nanoplatelet pickering emulsion processing / K.Y. Park, M.E. Sweers, U. Berner, E. Hirth, J.R. Downing, J. Hui, J. Mailoa, C. Johnston, S. Kim, L.C.

Seitz, M.C. Hersam // Advanced Functional Materials. – 2022. – Vol. 32. – №. 43. – P. 2205216.

19. Raistrick, I.D. Modified gas diffusion electrode for proton exchange membrane fuel cells. Proceedings of the Symposium on Diaphragms, Separators, and Ion-Exchange Membranes / I.D. Raistrick // The Electrochemical Society. – 1986. – Vol. 86. – №. 13. – P. 172-178.

20. Kinoshita, K. Particle size effects for oxygen reduction on highly dispersed platinum in acid electrolytes / K. Kinoshita // Journal of The Electrochemical Society. – 1990. – Vol. 137. – №. 3. – P. 845-848.

21. Yin, P. Machine-learning-accelerated design of high-performance platinum intermetallic nanoparticle fuel cell catalysts / P. Yin, X. Niu, S.B. Li, K. Chen, X. Zhang, M. Zuo, L. Zhang, H.W. Liang // Nature Communications. – 2024. – Vol. 15. – №. 1. – P. 415.

22. Belenov, S. The PtM/C (M= Co, Ni, Cu, Ru) electrocatalysts: Their synthesis, structure, activity in the oxygen reduction and methanol oxidation reactions, and durability / S. Belenov, A. Pavlets, K. Paperzh, D. Mauer, V. Menshikov, A. Alekseenko, I. Pankov, M. Tolstunov, V. Guterman // Catalysts. – 2023. – Vol. 13. – №. 2. – P. 243.

23. Kokhanov, A.A. Improving the Reproducibility of Oxygen Reduction Reaction Activity Assessment for Pt-Based Electrocatalysts on a Rotating Disk Electrode via Catalytic Layer Optimization / A.A. Kokhanov, E.A. Moguchikh, A.S. Pavlets, I.V. Pankov, D.V. Alekseenko, A.A. Alekseenko // Catalysts. – 2025. – Vol. 15. – №. 12. – P. 1140.

24. Marković, N.M. Surface science studies of model fuel cell electrocatalysts / N.M. Marković, P.N. Ross Jr // Surface Science Reports. – 2002. – Vol. 45. – №. 4-6. – P. 117-229.

25. Huang, L. Electrostatic Landscape Design for Ionomer Adhesion and Poison-Resistant Platinum Catalysis in Fuel Cells / L. Huang, H. Niu, Z. Tan, R. Qi, B. Mei, F. Song, H.S. Park, M. Zhao, Y. Su, B.Y. Xia // Angewandte Chemie. – 2026. – Vol. 138. – №. 1. – P. e20955.

26. Nor, M.A.A.M. Maximizing oxygen reduction reaction performance with minimal Pt: A review of high mass activity Pt-M catalysts / M.A.A.M. Nor, M.A.A.A. Rani, K.S. Loh, T.F. Choo, K.L. Lim, S.H. Osman, W.Y. Wong // Journal of Power Sources. – 2025. – Vol. 654. – P. 237869.

27. de Frank Bruijn, A. PEM fuel cell materials: costs, performance and durability / A. de Frank Bruijn, G.J. Janssen // Fuel cells: selected entries from the encyclopedia of sustainability science and technology. – New York, NY: Springer New York, 2012. – P. 249-303.

28. Sandbeck, D.J.S. The dissolution dilemma for low Pt loading polymer electrolyte membrane fuel cell catalysts / D.J. Sandbeck, N.M. Secher, M. Inaba, J. Quinson, J.E. Sørensen, J. Kibsgaard, A. Zana, F. Bizzotto, F.D. Speck, M.T. Paul, S. Cherevko // Journal of The Electrochemical Society. – 2020. – Vol. 167. – №. 16. – P. 164501.

29. Colombo, E. An innovative accelerated stress test representative of automotive PEMFC degradation mechanisms validated on 1000 hours real-world operation / E. Colombo, A. Baricci, D. Mora, L. Guetaz, A. Casalegno // Journal of Power Sources. – 2023. – Vol. 580. – P. 233376.

30. Kadyk, T. Particle Radius Distribution Model-Based Analysis of PEFC Cathode Catalyst Degradation Mechanisms / T. Kadyk, M. Eikerling // Electrochemical Society Meeting Abstracts sofc2015. – The Electrochemical Society, Inc., 2015. – №. 3. – P. 623-623.

31. Xu, Y.H. Rapid predictions of platinum degradation in cathode catalyst layers based on Ostwald ripening theory and numerical insights / Y.H. Xu, W.Z. Fang, K.B. An, Z.H. Xuan, D.K. Hu, Y. Zhu, W.Q. Tao // Chemical Engineering Journal. – 2026. – P. 172952.

32. Shokhen, V. Impact of accelerated stress tests on the cathodic catalytic layer in a proton exchange membrane (PEM) fuel cell studied by identical location scanning electron microscopy / V. Shokhen, L. Strandberg, M. Skoglundh, B. Wickman // ACS Applied Energy Materials. – 2022. – Vol. 5. – №. 9. – P. 11200-11212.

33. Li, Z. Ultradurable Pt-based catalysts for oxygen reduction electrocatalysis / Z. Li, P. Zhou, Y. Zhao, W. Jiang, B. Zhao, X. Chen, M. Li // Catalysts. – 2024. – Vol. 14. – №. 1. – P. 57.

34. Astudillo, L.I. Degradation of Pt-based cathode catalysts upon voltage cycling in single-cell PEM fuel cells under air or $N_2$ at different relative humidities / L.I. Astudillo, H.A. Gasteiger // Journal of The Electrochemical Society. – 2023. – Vol. 170. – №. 12. – P. 124512.

35. Colombo, E. PEMFC performance decay during real-world automotive operation: Evincing degradation mechanisms and heterogeneity of ageing / E. Colombo, A. Baricci, A. Bisello, L. Guetaz, A. Casalegno // Journal of Power Sources. – 2023. – Vol. 553. – P. 232246.

36. Wu, Z. A multi-scale model for PEMFC performance degradation coupled with catalyst layer microstructure evolution / Z. Wu, Y. Mu, G. Zhang, F. Bai, W. Yang, W. Tao // Transformative Energy. – 2026. – P. 100003.

37. Kovtunenko, V.A. The Holby–Morgan model of platinum catalyst degradation in PEM fuel cells: Range of feasible parameters achieved using voltage cycling / V.A. Kovtunenko // Technologies. – 2023. – Vol. 11. – №. 6. – P. 184.

38. Laghryb, I. Catalyst degradation in proton exchange membrane fuel cells: Mechanisms, investigation techniques, and predictive modelling / I. Laghryb, M. Malki, N.Y. Steiner, C.D. Barrett, H. El Kadiri // International Journal of Hydrogen Energy. – 2025. – Vol. 145. – P. 496-507.

39. Kovtunenko, V.A. Study of voltage cycling conditions on Pt oxidation and dissolution in polymer electrolyte fuel cells / V.A. Kovtunenko, L. Karpenko-Jereb // Journal of Power Sources. – 2021. – Vol. 493. – P. 229693.

40. Mitsushima, S. Dissolution of platinum in acidic media / S. Mitsushima, Y. Koizumi, S. Uzuka, K.I. Ota // Electrochimica Acta. – 2008. – Vol. 54. – №. 2. – P. 455-460.

41. Bi, W. PEM fuel cell Pt/C dissolution and deposition in Nafion electrolyte / W. Bi, G.E. Gray, T.F. Fuller // Electrochemical and Solid-State Letters. – 2007. – Vol. 10. – №. 5. – P. B101-B104.

42. Ku, Y.P. Oxygen reduction reaction in alkaline media causes iron leaching from Fe–N–C electrocatalysts / Y.P. Ku, K. Ehelebe, A. Hutzler, M. Bierling, T. Böhm, A. Zitolo, M. Vorokhta, N. Bibent, F.D. Speck, D. Seeberger, I. Khalakhan, K.J.J. Mayrhofer, S. Thiele, F. Jaouen, S. Cherevko // Journal of the American Chemical Society. – 2022. – Vol. 144. – №. 22. – P. 9753-9763.

43. Hegde, S. Automotive PEM fuel cell catalyst layer degradation mechanisms and characterisation techniques, Part II: Platinum degradation / S. Hegde, R. Wörner, B. Shabani // International Journal of Hydrogen Energy. – 2025. – Vol. 143. – P. 179-212.

44. Fu, H. Microenvironment engineering to modulate the tolerance of Pt/Pd-based electrocatalysts for methanol crossover in oxygen reduction reaction / H. Fu, K. Chu, K. Chang, K. Shu, L. Zhang, F. Zhao, Y. Feng // Journal of Materials Chemistry A. – 2026. – Vol. 14. – №. 4. – P. 2030-2050.

45. Besancon, B.M. Hydrogen quality from decarbonized fossil fuels to fuel cells / B.M. Besancon, V. Hasanov, R. Imbault-Lastapis, R. Benesch, M. Barrio, M.J. Mølnvik // International Journal of Hydrogen Energy. – 2009. – Vol. 34. – №. 5. – P. 2350-2360.

46. Fazakas, E. Health effects of air pollutant mixtures (volatile organic compounds, particulate matter, sulfur and nitrogen oxides)–a review of the literature / E. Fazakas, I.A. Neamtiu, E.S. Gurzau // Reviews on Environmental Health. – 2024. – Vol. 39. – №. 3. – P. 459-478.

47. Cai, B. Advanced progress for promoting anodic hydrogen oxidation activity and anti-CO poisoning in fuel cells / B. Cai, X. Chen, L. Wang, H. Fu // ACS Catalysis. – 2024. – Vol. 14. – №. 18. – P. 13602-13629.

48. Valdés López, V.F. Carbon Monoxide Poisoning Mechanisms and Mitigation Strategies for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells: дис. – UCL (University College London), 2021.

49. Huang, L. Boosting Oxygen Reduction via Integrated Construction and Synergistic Catalysis of Porous Platinum Alloy and Defective Graphitic Carbon / L. Huang, Y.-Q. Su, R. Qi, D.D. Dang, Y. Qin, S. Xi, S. Zaman, B. You, S. Ding, B.Y. Xia // Angewandte Chemie International Edition. – 2021. – Vol. 60. – P. 25530–25537.

50. Sapkota, P. Superior Performance of an Iron-Platinum/Vulcan Carbon Fuel Cell Catalyst / P. Sapkota, S. Lim, K.-F. Aguey-Zinsou // Catalysts. – 2022. – Vol. 12. – №. 11. – P. 1369.

51. Ma, Z. Enhancing Oxygen Reduction Activity of Pt-Based Electrocatalysts: From Theoretical Mechanisms to Practical Methods / Z. Ma, Z.P. Cano, A. Yu, Z. Chen, G. Jiang, X. Fu, L. Yang, T. Wu, Z. Bai, J. Lu // Angewandte Chemie International Edition. – 2020. – Vol. 59. – №. 42. – P. 18334-18348.

52. Hou, B. An Efficient Electrocatalyst (PtCo/C) for the Oxygen Reduction Reaction / B. Hou, X. Luo, Z. Zheng, R. Tang, Q. Zhang, M. Gholizadeh, C. Wang, Z. Tan // Catalysts. – 2022. – Vol. 12. – №. 7. – P. 794.

53. Zhu, X. Highly Stable Pt-Co Nanodendrite in Nanoframe with Pt Skin Structured Catalyst for Oxygen Reduction Electrocatalysis / X. Zhu, L. Huang, M. Wei, P. Tsiakaras, P.K. Shen // Applied Catalysis B: Environmental. – 2021. – Vol. 281. – P. 119460.

54. Li, K. One-Nanometer-Thick PtNiRh Trimetallic Nanowires with Enhanced Oxygen Reduction Electrocatalysis in Acid Media: Integrating Multiple Advantages into One Catalyst / K. Li, X. Li, H. Huang, L. Luo, X. Li, X. Yan, C. Ma, R. Si, J. Yang, J. Zeng // Journal of the American Chemical Society. – 2018. – Vol. 140. – №. 47. – P. 16159-16167.

55. Tian, X. Engineering Bunched Pt-Ni Alloy Nanocages for Efficient Oxygen Reduction in Practical Fuel Cells / X. Tian, X. Zhao, Y.-Q. Su, L. Wang, H. Wang, D. Dang, B. Chi, H. Liu, E.J.M. Hensen, X.W. Lou, B.Y. Xia // Science. – 2019. – Vol. 366. – №. 6467. – P. 850–856.

56. Wu, X. Two-Dimensional Fe-N-C Nanosheets for Efficient Oxygen Reduction Reaction / X. Wu, W. Xie, X. Liu, X. Liu, Q. Zhao // Catalysts. – 2022. – Vol. 12. – №. 10. – P. 1276.

57. Wen, X. Morphological and microstructural engineering of Mn-NC with strengthened Mn-N bond for efficient electrochemical oxygen reduction reaction / X. Wen, C. Yu, B. Yan, X. Zhang, B. Liu, H. Xie, P.K. Shen, Z.Q. Tian // Chemical Engineering Journal. – 2023. – Vol. 475. – P. 146135.

58. Xiao, F. Fe-N-C Boosts the Stability of Supported Platinum Nanoparticles for Fuel Cells / F. Xiao, Y. Wang, G.-L. Xu, F. Yang, S. Zhu, C.-J. Sun, Y. Cui, Z. Xu, Q. Zhao, J. Jang, X. Qiu, E. Liu, W.S. Drisdell, Z. Wei, M. Gu, K. Amine, M. Shao // Journal of the American Chemical Society. – 2022. – Vol. 144. – №. 44. – P. 20372-20384.

59. Im, K. Design of Co-NC as efficient electrocatalyst: The unique structure and active site for remarkable durability of proton exchange membrane fuel cells / K. Im, J.H. Jang, J. Heo, D. Kim, K.S. Lee, H.K. Lim, J. Kim, S.J. Yoo // Applied Catalysis B: Environmental. – 2022. – Vol. 308. – P. 121220.

60. Wang, Y. Research Progress of Fe-N-C Catalysts for the Electrocatalytic Oxygen Reduction Reaction / Y. Wang, L. Wang, H. Fu // Science China Materials. – 2022. – Vol. 65. – №. 7. – P. 1701-1722.

61. Wang, S. Metal-nitrogen-carbon catalysts towards acidic ORR in PEMFC: fundamentals, durability challenges, and improvement strategies / S. Wang, Y. Chu, C. Lan, C. Liu, J. Ge, W. Xing // Chemical Synthesis. – 2023. – Vol. 3. – №. 2. – P. N/A-N/A.

62. Li, X. Novel PtNi Nanoflowers Regulated by a Third Element (Rh, Ru, Pd) as Efficient Multifunctional Electrocatalysts for ORR, MOR and HER / X. Li, Y. Huang, Z. Chen, S. Hu, J. Zhu, P. Tsiakaras, P.K. Shen // Chemical Engineering Journal. – 2023. – Vol. 454. – P. 140131.

63. Duan, X. Cobalt-Doping Stabilized Active and Durable Sub-2 nm Pt Nanoclusters for Low-Pt-Loading PEMFC Cathode / X. Duan, F. Cao, R. Ding, X. Li, Q. Li, R. Aisha, S. Zhang, K. Hua, Z. Rui, Y. Wu, J. Li, A. Li, J. Liu // Advanced Energy Materials. – 2022. – Vol. 12. – №. 13. – P. 2103144.

64. Huang, X. High-performance transition metal–doped $Pt_3Ni$ octahedra for oxygen reduction reaction / X. Huang, Z. Zhao, L. Cao, Y. Chen, E. Zhu, Z. Lin, M. Li, A. Yan, A. Zettl, Y.M. Wang, X. Duan, T. Mueller, Y. Huang // Science. – 2015. – Vol. 348. – №. 6240. – P. 1230-1234.

65. Gao, L. Unconventional p–d hybridization interaction in PtGa ultrathin nanowires boosts oxygen reduction electrocatalysis / L. Gao, X. Li, Z. Yao, H. Bai, Y. Lu, C. Ma,

S. Lu, Z. Peng, J. Yang, A. Pan, H. Huang // Journal of the American Chemical Society. – 2019. – Vol. 141. – №. 45. – P. 18083-18090.

66. Choi, J. Au-doped PtCo/C catalyst preventing Co leaching for proton exchange membrane fuel cells / J. Choi, J. Cho, C.W. Roh, B.S. Kim, M.S. Choi, H. Jeong, H.C. Ham, H. Lee // Applied Catalysis B: Environmental. – 2019. – Vol. 247. – P. 142-149.

67. Wu, Y. PtFe nanoalloys supported on Fe-based cubic framework as efficient oxygen reduction electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cells / Y. Wu, L. Chen, S. Geng, Y. Tian, R. Chen, K. Wang, Y. Wang, S. Song // Advanced Functional Materials. – 2024. – Vol. 34. – №. 1. – P. 2307297.

68. Wang, K. High-temperature confinement synthesis of supported Pt–Ni nanoparticles for efficiently catalyzing oxygen reduction reaction / K. Wang, Y. Wang, S. Geng, Y. Wang, S. Song // Advanced Functional Materials. – 2022. – Vol. 32. – №. 22. – P. 2113399.

69. Tu, W. Tungsten-Doping-Induced Surface Reconstruction of Porous Ternary Pt-Based Alloy Electrocatalyst for Oxygen Reduction / W. Tu, K. Chen, L. Zhu, H. Zai, B. E, X. Ke, C. Chen, M. Sui, Q. Chen, Y. Li // Advanced Functional Materials. – 2019. – Vol. 29. – №. 7. – P. 1807070.

70. Wang, H. PtNi-W/C with Atomically Dispersed Tungsten Sites Toward Boosted ORR in Proton Exchange Membrane Fuel Cell Devices / H. Wang, J. Gao, C. Chen, W. Zhao, Z. Zhang, D. Li, Y. Chen, C. Wang, C. Zhu, X. Ke, J. Pei, J. Dong, Q. Chen, H. Jin, M. Chai, Y. Li // Nano-Micro Lett. – 2023. – Vol. 15. – №. 1. – P. 143.

71. Tu, W. Tungsten as “Adhesive” in $Pt_2CuW_{0.25}$ Ternary Alloy for Highly Durable Oxygen Reduction Electrocatalysis / W. Tu, W. Luo, C. Chen, K. Chen, E. Zhu, Z. Zhao, Z. Wang, T. Hu, H. Zai, X. Ke, M. Sui, P. Chen, Q. Zhang, Q. Chen, Y. Li, Y. Huang // Advanced Functional Materials. – 2020. – Vol. 30. – №. 6 – P. 1908230.

72. Feng, X. Preparation of Sub-1 nm $Pt_3Co$ nanoclusters via a seed-densification strategy for enhanced $O_2$ capture in low-Pt-loading fuel cells / X. Feng, Y. Bai, W. Zhang, F. Wang, D. Sun, J. Li, Z. Wei // ACS Energy Letters. – 2022. – Vol. 8. – №. 1. – P. 628-636.

73. Yang, D. Highly active and durable Pt–Co nanowire networks catalyst for the oxygen reduction reaction in PEMFCs / D. Yang, Z. Yan, B. Li, D.C. Higgins, J. Wang, H. Lv, Z. Chen, C. Zhang // International Journal of Hydrogen Energy. – 2016. – Vol. 41. – №. 41. – P. 18592-18601.

74. Pradesar, Y. High activity of platinum-cobalt supported by Natto-like N-doped carbon sphere as durable catalyst for oxygen reduction reaction / Y. Pradesar, H.Y. Chen, K.C. Wang, A. Yusuf, H.C. Huang, C.H. Wang // Energy & Fuels. – 2021. – Vol. 35. – №. 18. – P. 15074-15083.

75. Deng, X. Preparation and performance of a Cu@PtCu/CNF oxygen reduction catalyst membrane by electrospinning / X. Deng, M. Lao, Z. Li, S. Yin, F. Liu, Z. Xie, Y. Liang // ACS Omega. – 2022. – Vol. 7. – №. 35. – P. 31502-31508.

76. Li, C. Composition-driven shape evolution to Cu-rich PtCu octahedral alloy nanocrystals as superior bifunctional catalysts for methanol oxidation and oxygen reduction reaction / C. Li, T. Liu, T. He, B. Ni, Q. Yuan, X. Wang // Nanoscale. – 2018. – Vol. 10. – №. 10. – P. 4670-4674.

77. Yu, C. FeNC shell-stabilized $L_{10}$-PtFe intermetallic nanoparticles for high-performance oxygen reduction / C. Yu, L. Liang, Z. Mu, S. Yin, Y. Liu, S. Chen // Chinese Journal of Catalysis. – 2025. – Vol. 75. – P. 125-136.

78. Zhu, Y. Facile synthesis of structurally ordered low-Pt-loading Pd–Pt–Fe nanoalloys with enhanced electrocatalytic performance for oxygen reduction reaction / Y. Zhu, S. Wang, Q. Luo, H. Huang, S. Tang, Y. Du // Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – Vol. 855. – P. 157322.

79. Lyu, C. Manipulating the interaction of Pt NPs with N-hollow carbon spheres by F-doping for boosting oxygen reduction/methanol oxidation reactions / C. Lyu, J. Cheng, Y. Yang, J. Wu, K. Wu, Y. Yang, W.M. Lau, N. Wang, D. Pang, J. Zheng // Journal of Materials Chemistry A. – 2023. – Vol. 11. – №. 8. – P. 4319-4333.

80. Mao, Z. Interstitial B-Doping in Pt Lattice to Upgrade Oxygen Electroreduction Performance / Z. Mao, C. Ding, X. Liu, Q. Zhang, X. Qin, H. Li, F. Yang, Q. Li, X.G. Zhang, J. Zhang, W.B. Cai // ACS Catalysis. – 2022. – Vol. 12. – №. 15 – P. 8848–8856.

81. Zhao, X. Advanced Pt-based core–shell electrocatalysts for fuel cell cathodes / X. Zhao, K. Sasaki // Accounts of Chemical Research. – 2022. – Vol. 55. – №. 9. – P. 1226-1236.

82. Sasaki, K. Designing high performance Pt monolayer core–shell electrocatalysts for fuel cells / K. Sasaki, K.A. Kuttiyiel, R.R. Adzic // Current Opinion in Electrochemistry. – 2020. – Vol. 21. – P. 368-375.

83. Gong, S. Recent advances in earth-abundant core/noble-metal shell nanoparticles for electrocatalysis / S. Gong, Y.X. Zhang, Z. Niu // ACS Catalysis. – 2020. – Vol. 10. – №. 19. – P. 10886-10904.

84. Kong, F. Oxygen vacancy-mediated synthesis of inter-atomically ordered ultrafine Pt-alloy nanoparticles for enhanced fuel cell performance / F. Kong, Y. Huang, X. Yu, M. Li, K. Song, Q. Guo, X. Cui, J. Shi // Journal of the American Chemical Society. – 2024. – Vol. 146. – №. 44. – P. 30078-30090.

85. Sasaki, K. Highly stable Pt monolayer on PdAu nanoparticle electrocatalysts for the oxygen reduction reaction / K. Sasaki, H. Naohara, Y. Choi, Y. Cai, W.F. Chen, P. Liu, R.R. Adzic // Nature Communications. – 2012. – Vol. 3. – №. 1. – P. 1115.

86. Geng, S. Platinum–Nickel@High-Entropy Alloy Core@Satellite Nanowires as Efficient Bifunctional Electrocatalysts for PEMFC / S. Geng, L. Wang, W. Yan, C. Zhan, Y. Li, X. Huang, L. Bu // Nano Letters. – 2025. – Vol. 25. – №. 3. – P. 1010-1018.

87. Zhao, F. PtCu subnanoclusters epitaxial on octahedral PtCu/Pt skin matrix as ultrahigh stable cathode electrocatalysts for room-temperature hydrogen fuel cells / F. Zhao, L. Zheng, Q. Yuan, Q. Zhang, T. Sheng, X. Yang, L. Gu, X. Wang // Nano Research. – 2023. – Vol. 16. – №. 2. – P. 2252-2258.

88. Chen, S.M. Double-shell confinement strategy enhancing durability of PtFeTi intermetallic catalysts for the oxygen reduction reaction / S.M. Chen, L.K. Chen, N. Tian, S.N. Hu, S.L. Yang, J.F. Shen, J.X. Tang, D.Y. Wu, M.S. Chen, Z.Y. Zhou, S.G. Sun // ACS Catalysis. – 2024. – Vol. 14. – №. 22. – P. 16664-16672.

89. Sarkar, A. Pt-encapsulated Pd−Co nanoalloy electrocatalysts for oxygen reduction reaction in fuel cells / A. Sarkar, A.V. Murugan, A. Manthiram // Langmuir. – 2010. – Vol. 26. – №. 4. – P. 2894-2903.

90. Wei, K. PGM-free carbon-based catalysts for the electrocatalytic oxygen reduction reaction: Active sites and activity enhancement / K. Wei, X. Wang, J. Ge // Energy Materials. – 2023. – Vol. 3. – №. 6. – P. N/A-N/A.

91. Hayashida, K. Design Principles of Nitrogen-Doped Carbon Catalysts for Oxygen Reduction Reaction / K. Hayashida, B. Lu, S. Takakusagi, J. Nakamura, K. Takeyasu // ChemElectroChem. – 2025. – Vol. 12. – №. 14. – P. e202500089.

92. Wang, Y. Recent advances in regulating the performance of acid oxygen reduction reaction on carbon-supported non-precious metal single atom catalysts / Y. Wang, J. Hao, Y. Liu, M. Liu, K. Sheng, Y. Wang, J. Yang, J. Li, W. Li // Journal of Energy Chemistry. – 2023. – Vol. 76. – P. 601-616.

93. Liu, R. Nitrogen-doped ordered mesoporous graphitic arrays with high electrocatalytic activity for oxygen reduction / R. Liu, D. Wu, X. Feng, K. Müllen // Angewandte Chemie International Edition. – 2010. – Vol. 49. – №. 14. – P. 2565-2569.

94. Li, Y. Recent advances in exploring highly active & durable PGM-free oxygen reduction catalysts / Y. Li, M.Y. Chen, B.A. Lu, J.N. Zhang // Journal of Electrochemistry. – 2023. – Vol. 29. – №. 1. – P. 4.

95. Dessalle, A. Recent progress in the development of efficient biomass-based ORR electrocatalysts / A. Dessalle, J. Quílez-Bermejo, V. Fierro, F. Xu, A. Celzard // Carbon. – 2023. – Vol. 203. – P. 237-260.

96. Li, J. Carbon-based single-atom catalysts derived from biomass: Fabrication and application / J. Li, G. Wang, W. Sui, A.M. Parvez, T. Xu, C. Si, J. Hu // Advances in Colloid and Interface Science. – 2024. – Vol. 329. – P. 103176.

97. Lu, X. Active site engineering toward atomically dispersed M−N−C catalysts for oxygen reduction reaction / X. Lu, P. Yang, Y. Wan, H. Zhang, H. Xu, L. Xiao, R. Li, Y. Li, J. Zhang, M. An // Coordination Chemistry Reviews. – 2023. – Vol. 495. – P. 215400.

98. Zhang, J. DFT-guided synthesis of N, B dual-doped porous carbon from saccharina japonica for enhanced oxygen reduction catalysis / J. Zhang, C. Wu, J. Wang, M. Xia, S. Li, L. Liu, W. Wei, X. Peng // Frontiers in Chemistry. – 2024. – Vol. 12. – P. 1478560.

99. Liang, J. Effects of graphitic-and pyridinic-N co-doping on structure regulation and ORR activity of N-doped graphene / J. Liang, Q. Yuan // Applied Surface Science. – 2024. – Vol. 648. – P. 159025.

100. Gao, T. Rational Designs of Two-Electron Oxygen-Reduction Electrocatalysts for $H_2O_2$ Production and Its In-Situ Integration with Oxidation Reaction in Green Chemical Processes / T. Gao, S. Ren, W. Guo, W. Yang, P. Li, Z. Jin // Chemical Communications. – 2025. – Vol. 61. – №. 96. – P. 18963-18986.

101. Li, J. Thermally driven structure and performance evolution of atomically dispersed $FeN_4$ sites for oxygen reduction / J. Li, H. Zhang, W. Samarakoon, W. Shan, D.A. Cullen, S. Karakalos, M. Chen, D. Gu, K.L. More, G. Wang, Z. Feng, Z. Wang, G. Wu // Angewandte Chemie International Edition. – 2019. – Vol. 131. – №. 52. – P. 19147-19156.

102. Tao, J. Non-noble metals as activity sites for ORR catalysts in proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) / J. Tao, et al. // Industrial Chemistry & Materials. – 2023. – Vol. 1. – №. 3. – P. 388-409.

103. Jasinski, R. A new fuel cell cathode catalyst / R. Jasinski // Nature. – 1964. – Vol. 201. – №. 4925. – P. 1212-1213.

104. Gupta, S. Heat-treated polyacrylonitrile-based catalysts for oxygen electroreduction / S. Gupta, D. Tryk, I. Bae, W. Aldred, E. Yeager // Journal of Applied Electrochemistry. – 1989. – Vol. 19. – №. 1. – P. 19-27.

105. Chen, Q. Recent progress of non-Pt catalysts for oxygen reduction reaction in fuel cells / Q. Chen, Z. Zhang, R. Zhang, M. Hu, L. Shi, Z. Yao // Processes. – 2023. – Vol. 11. – №. 2. – P. 361.

106. He, Y. Highly active atomically dispersed $CoN_4$ fuel cell cathode catalysts derived from surfactant-assisted MOFs: carbon-shell confinement strategy / Y. He, S. Hwang, D.A. Cullen, M.A. Uddin, L. Langhorst, B. Li, S. Karakalos, A.J. Kropf, E.C.

Wegener, J. Sokolowski, M. Chen, D. Myers, D. Su, K.L. More, G. Wang, S. Litster, G. Wu // Energy & Environmental Science. – 2019. – Vol. 12. – №. 1. – P. 250-260.

107. Peng, H. Effect of transition metals on the structure and performance of the doped carbon catalysts derived from polyaniline and melamine for ORR application / H. Peng, F. Liu, X. Liu, S. Liao, C. You, X. Tian, H. Nan, F. Luo, H. Song, Z. Fu, P. Huang // ACS Catalysis. – 2014. – Vol. 4. – №. 10. – P. 3797-3805.

108. Lefèvre, M. Iron-based catalysts with improved oxygen reduction activity in polymer electrolyte fuel cells / M. Lefèvre, E. Proietti, F. Jaouen, J.P. Dodelet // Science. – 2009. – Vol. 324. – №. 5923. – P. 71-74.

109. Lian, Y. Research progress on atomically dispersed Fe-NC catalysts for the oxygen reduction reaction / Y. Lian, J. Xu, W. Zhou, Y. Lin, J. Bai // Molecules. – 2024. – Vol. 29. – №. 4. – P. 771.

110. Wan, X. Synthesis and Active Site Identification of Fe−N−C Single-Atom Catalysts for the Oxygen Reduction Reaction / X. Wan, W. Chen, J. Yang, M. Liu, X. Liu, J. Shui // ChemElectroChem. – 2019. – Vol. 6. – №. 2. – P. 304-315.

111. Zhang, J. Single Fe atom on hierarchically porous S, N-codoped nanocarbon derived from porphyra enable boosted oxygen catalysis for rechargeable Zn-air batteries / J. Zhang, M. Zhang, Y. Zeng, J. Chen, L. Qiu, H. Zhou, C. Sun, Y. Yu, C. Zhu, Z. Zhu // Small. – 2019. – Vol. 15. – №. 24. – P. 1900307.

112. Zhang, X. Molecular-level design of Fe-NC catalysts derived from Fe-dual pyridine coordination complexes for highly efficient oxygen reduction / X. Zhang, Y.B. Mollamahale, D. Lyu, L. Liang, F. Yu, M. Qing, Y. Du, X. Zhang, Z.Q. Tian, P.K. Shen // Journal of Catalysis. – 2019. – Vol. 372. – P. 245-257.

113. Hu, X. What is the real origin of the activity of Fe–N–C electrocatalysts in the $O_2$ reduction reaction? Critical roles of coordinating pyrrolic N and axially adsorbing species / X. Hu, S. Chen, L. Chen, Y. Tian, S. Yao, Z. Lu, X. Zhang, Z. Zhou // Journal of the American Chemical Society. – 2022. – Vol. 144. – №. 39. – P. 18144-18152.

114. Quílez-Bermejo, J. Electron transfer from encapsulated $Fe_3C$ to the outermost N-doped carbon layer for superior ORR / J. Quílez-Bermejo, A. Daouli,

S.G. Dalí, Y. Cui, A. Zitolo, J. Castro-Gutiérrez, M. Emo, M.T. Izquierdo, W. Mustain, M. Badawi, A. Celzard, V. Fierro // Advanced Functional Materials. – 2024. – Vol. 34. – №. 40. – P. 2403810.

115. Ao, X. Unraveling the high-activity nature of Fe–N–C electrocatalysts for the oxygen reduction reaction: the extraordinary synergy between $Fe–N_4$ and $Fe_4N$ / X. Ao, W. Zhang, Z. Li, L. Lv, Y. Ruan, H.H. Wu, W.H. Chiang, C. Wang, M. Liu, X.C. Zeng // Journal of Materials Chemistry A. – 2019. – Vol. 7. – №. 19. – P. 11792-11801.

116. Ao, X. A single-atom Fe-N-C catalyst with ultrahigh utilization of active sites for efficient oxygen reduction / X. Ao, Y. Ding, G. Nam, L. Soule, P. Jing, B. Zhao, J.Y. Hwang, J.H. Jang, C. Wang, M. Liu // Small. – 2022. – Vol. 18. – №. 30. – P. 2203326.

117. Ma, Q. Stabilizing Fe–N–C catalysts as model for oxygen reduction reaction / Q. Ma, H. Jin, J. Zhu, Z. Li, H. Xu, B. Liu, Z. Zhang, J. Ma, S. Mu // Advanced Science. – 2021. – Vol. 8. – №. 23. – P. 2102209.

118. Zhang, P. Generation pathway of hydroxyl radical in Fe/N/C-based oxygen reduction electrocatalysts under acidic media / P. Zhang, Y. Wang, Y. You, J. Yuan, Z. Zhou, S. Sun // The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2021. – Vol. 12. – №. 32. – P. 7797-7803.

119. Tesema, B.D. Comparative analysis of selected metal catalysts for oxygen reduction reaction activity: Advances in synthesis, durability, and efficiency / B.D. Tesema, A. Gizaw, J.G. Buta, H. Baylie // South African Journal of Chemical Engineering. – 2024. – Vol. 50. – №. 1. – P. 365-378.

120. Ha, Y. Atomically dispersed Co-pyridinic N-C for superior oxygen reduction reaction / Y. Ha, B. Fei, X. Yan, H. Xu, Z. Chen, L. Shi, M. Fu, W. Xu, R. Wu // Advanced Energy Materials. – 2020. – Vol. 10. – №. 46. – P. 2002592.

121. Chen, T. Exposure engineering of active sites of Co-NC for efficient oxygen reduction reaction / T. Chen, C. Hao, Z. Chen, J. Li, C. Lin, P.K. Shen, Z.Q. Tian // Chemical Engineering Journal. – 2025. – Vol. 505. – P. 159449.

122. Sun, K. $Co(CN)_3$ catalysts with well-defined coordination structure for the oxygen reduction reaction / K. Sun, J. Dong, H. Sun, X. Wang, J. Fang, Z. Zhuang, S. Tian, X. Sun // Nature Catalysis. – 2023. – Vol. 6. – №. 12. – P. 1164-1173.

123. Peera, S.G. Cu@NC as high-performance and durable electrocatalyst for oxygen reduction reaction in alkaline membrane fuel cells / S.G. Peera, C. Liu, A. Asokan, M.E. Suss // Journal of Alloys and Compounds. – 2023. – Vol. 938. – P. 168636.

124. Yang, J. Dynamic behavior of single-atom catalysts in electrocatalysis: identification of Cu-$N_3$ as an active site for the oxygen reduction reaction / J. Yang, W. Liu, M. Xu, X. Liu, H. Qi, L. Zhang, X. Yang, S. Niu, D. Zhou, Y. Liu, Y. Su, J.F. Li, Z.Q. Tian, W. Zhou, A. Wang, T. Zhang // Journal of the American Chemical Society. – 2021. – Vol. 143. – №. 36. – P. 14530-14539.

125. Jiang, Z. Atomic interface effect of a single atom copper catalyst for enhanced oxygen reduction reactions / Z. Jiang, W. Sun, H. Shang, W. Chen, T. Sun, H. Li, J. Dong, J. Zhou, Z. Li, Y. Wang, R. Cao, R. Sarangi, Z. Yang, D. Wang, J. Zhang, Y. Li // Energy & Environmental Science. – 2019. – Vol. 12. – №. 12. – P. 3508-3514.

126. Wen, X. Cu nanoparticles embedded in N-doped carbon materials for oxygen reduction reaction / X. Wen, H. Qi, Y. Cheng, Q. Zhang, C. Hou, J. Guan // Chinese Journal of Chemistry. – 2020. – Vol. 38. – №. 9. – P. 941-946.

127. Cui, L. A copper single-atom catalyst towards efficient and durable oxygen reduction for fuel cells / L. Cui, L. Cui, Z. Li, J. Zhang, H. Wang, S. Lu, Y. Xiang // Journal of Materials Chemistry A. – 2019. – Vol. 7. – №. 28. – P. 16690-16695.

128. Shang, H. Engineering unsymmetrically coordinated Cu-$S_1N_3$ single atom sites with enhanced oxygen reduction activity / H. Shang, X. Zhou, J. Dong, A. Li, X. Zhao, Q. Liu, Y. Lin, J. Pei, Z. Li, Z. Jiang, D. Zhou, L. Zheng, Y. Wang, J. Zhou, Z. Yang, R. Cao, R. Sarangi, T. Sun, X. Yang, X. Zheng, W. Yan, Z. Zhuang, J. Li, W. Chen, D. Wang, J. Zhang, Y. Li // Nature Communications. – 2020. – Vol. 11. – №. 1. – P. 3049.

129. Zhang, X. The dynamic regulation effect in X@Fe-$N_4$/C electrocatalyst for the sequential oxygen reduction reaction / X. Zhang, S. Wang, Z. Xia, H. Li, S. Yu, G. Sun // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2025. – Vol. 713. – P. 136512.

130. Wu, L. Engineering synergetic Fe-Co atomic pairs anchored on porous carbon for enhanced oxygen reduction reaction / L. Wu, Y. Chen, C. Shao, L. Wang, B. Li // Advanced Functional Materials. – 2024. – Vol. 34. – №. 48. – P. 2408257.

131. Yang, J. A highly efficient Fenton-like catalyst based on isolated diatomic Fe-Co anchored on N-doped porous carbon / J. Yang, D. Zeng, J. Li, L. Dong, W.J. Ong, Y. He // Chemical Engineering Journal. – 2021. – Vol. 404. – P. 126376.

132. Wang, Y. Fe, Cu-codoped metal-nitrogen-carbon catalysts with high selectivity and stability for the oxygen reduction reaction / Y. Wang, E. Luo, X. Wang, Q. Meng, J. Ge, C. Liu, W. Xing // Chinese Chemical Letters. – 2021. – Vol. 32. – №. 1. – P. 506-510.

133. Tong, M. Operando cooperated catalytic mechanism of atomically dispersed Cu−$N_4$ and Zn−$N_4$ for promoting oxygen reduction reaction / M. Tong, F. Sun, Y. Xie, Y. Wang, Y. Yang, C. Tian, L. Wang, H. Fu // Angewandte Chemie International Edition. – 2021. – Vol. 60. – №. 25. – P. 14005-14012.

134. Wang, Z. Atomically dispersed $Co_2$–$N_6$ and Fe–$N_4$ costructures boost oxygen reduction reaction in both alkaline and acidic media / Z. Wang, X. Jin, C. Zhu, Y. Liu, H. Tan, R. Ku, Y. Zhang, L. Zhou, Z. Liu, S.J. Hwang, H.J. Fan // Advanced Materials. – 2021. – Vol. 33. – №. 49. – P. 2104718.

135. Mehrpooya, M. Insights into Cu@FeEu-NC/pCN: A tri-functional composite for electrochemical water splitting, oxygen reduction, and supercapacitor applications / M. Mehrpooya, S.A. Mousavi, M.R. Ganjali // Korean Journal of Chemical Engineering. – 2026. – Vol. 43. – №. 3. – P. 659-676.

136. Lu, X.F. Metal–organic frameworks based electrocatalysts for the oxygen reduction reaction / X.F. Lu, B.Y. Xia, S.Q. Zang, X.W. Lou // Angewandte Chemie International Edition. – 2020. – Vol. 59. – №. 12. – P. 4634-4650.

137. Dhanabalan, K. Metal–organic framework (MOF)-derived catalyst for oxygen reduction reaction (ORR) applications in fuel cell systems: a review of current advancements and perspectives / K. Dhanabalan, M. Perumalsamy, G. Sriram, N. Murugan, T. Sadhasivam, T.H. Oh // Energies. – 2023. – Vol. 16. – №. 13. – P. 4950.

138. Hernandez-Ferrer, J. Effect of temperature and presence of minor amount of metal on porous carbon materials derived from ZIF8 pyrolysis for electrocatalysis / J. Hernández-Ferrer, M. Gracia-Martín, A.M. Benito, W.K. Maser, E. García-Bordejé // Catalysis Today. – 2023. – Vol. 423. – P. 113993.

139. Lee, Y.R. ZIF-8: A comparison of synthesis methods / Y.R. Lee, M.S. Jang, H.Y. Cho, H.J. Kwon, S. Kim, W.S. Ahn // Chemical Engineering Journal. – 2015. – Vol. 271. – P. 276-280.

140. Zhang, J. Co nanoparticles encapsulated in N-doped carbon nanotube materials derived from new metal–organic frameworks for oxygen electrocatalysis / J. Zhang, W. Suo, Y. Han, Y. Cao, Y. Xu, M. Wang, Z. Liang, Y. Wang, H. Zheng, R. Cao // Journal of Materials Chemistry A. – 2025. – Vol. 13. – №. 1. – P. 669-679.

141. Zhu, G. Modulating the electronic structure of FeCo nanoparticles in N-doped mesoporous carbon for efficient oxygen reduction reaction / G. Zhu, H. Yang, Y. Jiang, Z. Sun, X. Li, J. Yang, H. Wang, R. Zou, W. Jiang, P. Qiu, W. Luo // Advanced Science. – 2022. – Vol. 9. – №. 15. – P. 2200394.

142. Zhou, L. 3D star-like atypical hybrid MOF derived single-atom catalyst boosts oxygen reduction catalysis / L. Zhou, P. Zhou, Y. Zhang, B. Liu, P. Gao, S. Guo // Journal of Energy Chemistry. – 2021. – Vol. 55. – P. 355-360.

143. Huang, B. Experimentally validating sabatier plot by molecular level microenvironment customization for oxygen electroreduction /B. Huang, Q. Gu, X. Tang, D. Lützenkirchen-Hecht, K. Yuan, Y. Chen // Nature Communications. – 2024. – Vol. 15. – №. 1. – P. 6077.

144. Khan, A. Chitosan-based N-doped carbon materials for electrocatalytic and photocatalytic applications / A. Khan, M. Goepel, J.C. Colmenares, R. Gläser // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2020. – Vol. 8. – №. 12. – P. 4708-4727.

145. Wang, Y.Z. Calcined Co-chelating, imine-crosslinking chitosan as the ORR catalyst of an anion exchange membrane fuel cell / Y.Z. Wang, K.S. Ho, Y.C. Huang, Y.W. Cheng, C.L. Miao, P.Y. Yeh // Carbon Trends. – 2025. – Vol. 18. – P. 100444.

146. Polaki, S. Recent progress and future perspectives of biopolymer-based composites for energy storage and generation / S. Polaki, S. Mereddy, K. Ramya, C. Mohanbabu, M.A. Kumar // Biopolymer-based Composites for Energy Generation and Storage. – 2026. – P. 49-79.

147. da Silva, R.B. Catalysts of Cu(II) and Co(II) ions adsorbed in chitosan used in transesterification of soy bean and babassu oils – A new route for biodiesel syntheses / R.B. da Silva, A.F.L. Neto, L.S.S. Dos Santos, J.R. de Oliveira Lima, M.H. Chaves, J.R. dos Santos Jr, G.M. de Lima, E.M. de Moura, C.V.R. de Moura // Bioresource Technology. – 2008. – Vol. 99. – №. 15. – P. 6793-6798.

148. Irfan, M.F. Structural, morphological, and electrocatalytic investigations of $Fe_3O_4$-doped $Mn_3O_4$ composite supported on carbonaceous materials derived from chitosan for oxygen reduction reaction / M.F. Irfan, M Shafique, R. Naeem, R.S. Ashraf, S.A. Haider, B. Sherino // New Journal of Chemistry. – 2025. – Vol. 49. – №. 6. – P. 2308-2318.

149. Wütscher, A. Nitrogen-Doped Metal-Free Carbon Materials Derived from Cellulose as Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction / A. Wütscher, T. Eckhard, D. Hiltrop, K. Lotz, W. Schuhmann, C. Andronescu, M. Muhler // ChemElectroChem. – 2019. – Vol. 6. – №. 2. – P. 514-521.

150. Park, J.C. Efficient waste polyvinyl (butyral) and cellulose composite enabled carbon nanofibers for oxygen reduction reaction and water remediation / J.C. Park, J.C. Kim, S. Park, D.W. Kim // Applied Surface Science. – 2020. – Vol. 510. – P. 145505.

151. Liu, S. Bacterial-cellulose-derived carbon nanofiber-supported $CoFe_2O_4$ as efficient electrocatalyst for oxygen reduction and evolution reactions / S. Liu, W. Yan, X. Cao, Z. Zhou, R. Yang // International Journal of Hydrogen Energy. – 2016. – Vol. 41. – №. 11. – P. 5351-5360.

152. Vigneswararajah, V. Synthesis of Pectin Hydrogels from Grapefruit Peel for the Adsorption of Heavy Metals from Water / V. Vigneswararajah, N. Thavarajah, X. Fernando // Technologies. – 2025. – Vol. 13. – №. 9. – P. 403.

153. Nurmatova, M. Synthesis and Properties of Polymer Metal Complexes of Polygalacturonic Acid With d-Metal Ions / M. Nurmatova, K. Sabirova, S. Rashidova // International Journal of Polymer Science. – 2025. – Vol. 2025. – №. 1. – P. 4216357.

154. Ton, K.A. Development of a sensor for the selective detection of manganese in aqueous media using grapefruit peel pectin-decorated silver nanoparticles / K.A. Ton, K.N.D. Dao, H.S. Pham, C.T.K. Huynh, T.T.C. Nguyen, P.H. Nguyen, T.M. Nguyen, D.T.K. Hoang // RSC Advances. – 2026. – Vol. 16. – №. 10. – P. 8971-8984.

155. Mozafari, R. In situ synthesis of ultrafine Cu(II) metal immobilized on pectin hydrogel, modified by a $CoFe_2O_4$/Pr-$SO_3H$ nanocomposite as a green catalyst for reduction of nitro compounds and synthesis of 1H-tetrazoles / R. Mozafari, M. Mohammadi, S. Moradi, M. Ghadermazi // RSC Advances. – 2025. – Vol. 15. – №. 2. – P. 1358-1374.

156. Marchenko, N. Permethylated Cyclodextrins with Thiol Groups as Stabilizing Agents for Catalytic Water-Soluble Platinum Nanoparticles / N. Marchenko, S. Jung, A. Pham, G. Creste, M. Aygün, J. Esvan, Y. Coppel, P.W.N.M. van Leeuwen, D. Armspach, Tricard // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2025. – Vol. 28. – №. 8. – P. e202400776.

157. Roucoux, A. Reduced transition metal colloids: a novel family of reusable catalysts? / A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin // Chemical Reviews. – 2002. – Vol. 102. – №. 10. – P. 3757-3778.

158. Amiri, P. Fate of nanoparticles in aqueous environments: Stability, physicochemical interactions, and separation / P. Amiri, J. Behin // Science of The Total Environment. – 2025. – Vol. 1007. – P. 180882.

159. Phan, H.T. What does nanoparticle stability mean? / H.T. Phan, A.J. Haes // The journal of physical chemistry. C, Nanomaterials and interfaces. – 2019. – Vol. 123. – №. 27. – P. 16495.

160. Kraynov, A. Concepts for the stabilization of metal nanoparticles in ionic liquids / A. Kraynov, T.E. Müller // Applications of ionic liquids in science and technology. – 2011. – Vol. 9. – P. 235-260.

161. Piacenza, E. Stability of biogenic metal(loid) nanomaterials related to the colloidal stabilization theory of chemical nanostructures / E. Piacenza, A. Presentato, R.J. Turner // Critical Reviews in Biotechnology. – 2018. – Vol. 38. – №. 8. – P. 1137-1156.

162. Sharma, A. Recent advances in synthesis and bio-applications of natural stabilizers for metal nanoparticles / A. Sharma, N. Kaur, A. Nanda, M. Kaur, R. Sharma, H.S. Sohal // Journal of Metals, Materials and Minerals. – 2024. – Vol. 34. – №. 4. – P. 2145-2145.

163. Heuer-Jungemann, A. The role of ligands in the chemical synthesis and applications of inorganic nanoparticles / A. Heuer-Jungemann, N. Feliu, I. Bakaimi, M. Hamaly, A. Alkilany, I. Chakraborty, A. Masood, M.F. Casula, A. Kostopoulou, E. Oh, K. Susumu, M.H. Stewart, I.L. Medintz, E. Stratakis, W.J. Parak, A.G. Kanaras // Chemical Reviews. – 2019. – Vol. 119. – №. 8. – P. 4819-4880.

164. Scurti, S. Effect of polyvinyl alcohol ligands on supported gold nano-catalysts: Morphological and kinetics studies / S. Scurti, E. Monti, E. Rodríguez-Aguado, D. Caretti, J.A. Cecilia, N. Dimitratos // Nanomaterials. – 2021. – Vol. 11. – №. 4. – P. 879.

165. Safo, I.A. Effects of capping agents on the oxygen reduction reaction activity and shape stability of Pt nanocubes / I.A. Safo, C. Dosche, M. Özaslan // ChemPhysChem. – 2019. – Vol. 20. – №. 22. – P. 3010-3023.

166. Fatmawati, D.A. In-situ generation of enhanced Pd-Co nanoparticles using various stabilizing agents decorated on reduced graphene oxide as electrocatalyst for oxygen reduction reaction / D.A. Fatmawati, W. Trisunaryanti, I. Santoso, T. Triyono, U. Chasanah, M.F. Rois, J. Purbonegoro // Nano-Structures & Nano-Objects. – 2024. – Vol. 38. – P. 101154.

167. Marcos, P.M., Berberan-Santos M. N. Recent advances in calixarene-based fluorescent sensors for biological applications / P.M. Marcos, M.N. Berberan-Santos // Sensors. – 2024. – Vol. 24. – №. 22. – P. 7181.

168. Wang, K. The versatile applications of calix [4] resorcinarene-based cavitands / K. Wang, K. Yan, Q. Liu, Z. Wang, X.Y. Hu // Molecules. – 2024. – Vol. 29. – №. 24. – P. 5854.

169. Chung, T.S. The potential of calixarenes for membrane separation / T.S. Chung, J.Y. Lai // Chemical Engineering Research and Design. – 2022. – Vol. 183. – P. 538-545.

170. Li, N. Application of resorcinarene derivatives in chemical separations / N. Li, R.G. Harrison, J.D. Lamb // Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry. – 2014. – Vol. 78. – №. 1. – P. 39-60.

171. Gezici, O. Calixarene-engineered surfaces and separation science / O. Gezici, M. Bayrakci // Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry. – 2015. – Vol. 83. – №. 1. – P. 1-18.

172. Sharma, V.S. Calixarene functionalized supramolecular liquid crystals and their diverse applications / V.S. Sharma, V.K. Vishwakarma, P.S. Shrivastav, A.A. Sudhakar, A.S. Sharma, P.A. Shah // ACS omega. – 2022. – Vol. 7. – №. 50. – P. 45752-45796.

173. Balasubramanian, R. Encapsulation and functionalization of nanoparticles in crosslinked resorcinarene shells / R. Balasubramanian, Y.G. Kwon, A. Wei // Journal of materials chemistry. – 2007. – Vol. 17. – №. 1. – P. 105-112.

174. Sultanova, E.D. Photocatalytic properties of hybrid materials based on a multicharged polymer matrix with encored $TiO_2$ and noble metal (Pt, Pd or Au) nanoparticles / E.D. Sultanova, I.R. Nizameev, K.V. Kholin, M.K. Kadirov, A.S. Ovsyannikov, V.A. Burilov, A.Y. Ziganshina, I.S. Antipin // New Journal of Chemistry. – 2020. – Vol. 44. – №. 17. – P. 7169-7174.

175. Shumatbaeva, A.M. Synthesis of Ag-AgCl nanoparticles capped by calix [4] resorcinarene-mPEG conjugate and their antimicrobial activity / A.M. Shumatbaeva, J.E. Morozova, Y.V. Shalaeva, A.F. Saifina, A.T. Gubaidullin, V.V. Syakaev, A.S.

Sapunova, A.D. Voloshina, I.R. Nizameev, M.K. Kadirov, K.S. Bulygina, V.M. Babaev, I.S. Antipin // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2020. – Vol. 602. – P. 125124.

176. Minzanova, S.T. Synthesis, properties, and antimicrobial activity of pectin complexes with cobalt and nickel / S.T. Minzanova, V.F. Mironov, L.G. Mironova, I.R. Nizameev, K.V. Kholin, A.D. Voloshina, N.V. Kulik, N.G. Nazarov, V.A. Milyukov // Chemistry of natural compounds. – 2016. – Vol. 52. – №. 1. – P. 26-31.

177. Lebedeva, E. Electrocatalytic activity of sodium copper pectates in oxygen reduction reaction in fuel cells / E. Lebedeva, G. Nizameeva, I. Nizameev, V. Kuznetsova, M. Kadirov // Chimica Techno Acta. – 2025. – Vol. 12. – №. 1. – P. 12110.

178. Эндерс, П.Я. Морфологические и структурные аспекты электрохимического катализа реакции восстановления кислорода кобальтовым комплексом пектата натрия / П.Я. Эндерс, Э.М. Лебедева, Г.Р. Низамеева, Р.Р. Гайнуллин, С.Т. Минзанова, Э.И. Галеева, Ж.В. Межевич, Е.С. Нефедьев, К.В. Холин, М.К. Кадиров // Электрохимия. – 2024. – Т. 60. №. S12. – С. 820-825. [Enders, P.Ya. Morphological and structural aspects of electrochemical catalysis of oxygen reduction with the cobalt complex of sodium pectate / P.Ya. Enders, E.M. Lebedeva, G.R. Nizameeva, R.R. Gainullin, S.T. Minzanova, E.I. Galeeva, Zh. V. Mezhevich, E.S. Nefedev, K. V. Khollin, M. K. Kadirov // Russian Journal of Electrochemistry. – 2024. – Vol. 60. – №. 12. – P. 969–973

179. Лебедева Э.М. Электрохимическая активность стабилизированных каликс[4]резорцинаренами палладиевых наночастиц в реакции восстановления кислорода / Э.М. Лебедева, А.А. Шамсутдинов, Д.К. Казанцев, Р.Р. Гайнуллин, А.Л. Зиннатуллин, П.Я. Эндерс, Г.Р. Низамеева, А.М. Губайдуллина, А.Ю. Зиганшина, И.Р. Низамеев, М.К. Кадиров // Международный научно-исследовательский журнал. – 2026. – №. 9 (171).

180. HyperChem Professional 8.0; Hypercube, Inc.: Gainesville, FL, USA, 2007.

181. Shao, M. Palladium-based electrocatalysts for oxygen reduction reaction / M. Shao // Electrocatalysis in Fuel Cells: A Non-and Low-Platinum Approach. – London : Springer London, 2013. – P. 513-531.