

УДК 541.138

СРАВНЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИХ ЦЕНТРОВ НА ЭЛЕКТРОДАХ С ПОКРЫТИЕМ Co_3O_4 И NiCo_2O_4 *

А.А. Трофимов, В.М. Рудой, Т.С. Кулошвили

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
д. 19, ул. Мира, Екатеринбург, 620002, Россия
тел.: +7(343)375-95-51; e-mail: 1497535@gmail.com

doi: 10.15518/isjaee.2018.01-03.094-102

Заключение совета рецензентов: 16.11.17 Заключение совета экспертов: 23.11.17 Принято к публикации: 30.11.17

Сравнивались каталитические свойства синтезированных авторами смешанных оксидов шпинельной структуры Co_3O_4 и NiCo_2O_4 при их использовании в качестве катализаторов реакции восстановления кислорода в щелочной среде. Данная реакция является одной из важнейших при разработке альтернативных источников энергии с высокими удельными характеристиками – металло-воздушных источников тока, а также топливных элементов. Одним из реагентов в таких системах является кислород, другим – может выступать металл (Zn, Li и др.) или водород. Для поиска высокопроизводительных катализаторов применялся метод сравнения каталитической активности катализаторов, нанесенных на плоские электроды, при этом, для того чтобы использовать образцы в качестве электродов, добивались достаточной адгезии. Катализатор Co_3O_4 был получен на подложке гидротермальным методом из раствора, содержащего 0,1М $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ и 0,4 М мочевины. Синтез NiCo_2O_4 осуществляли электрохимическим методом из раствора 0,01 М $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и 0,02 М $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. Аттестацию образцов проводили с помощью рентгенофазового анализа, электрохимические характеристики определяли методом циклической вольтамперометрии в 1 М растворе NaOH.

Установлено, что каталитически активные центры формировались на поверхности электрода с нанесенным слоем соответствующего оксида в процессе катодной поляризации. Электродная реакция при образовании одного центра соответствовала двухэлектронному переходу. Общее число центров можно было определить по количеству электричества. Степень заполнения также определяли по количеству электричества как функции потенциала по катодной ветви вольтамперограммы. Расчет проводили путём численного интегрирования тока по методу трапеций в пакете Excel. На основе выполненных расчетов установлен вид и параметры изотермы заполнения поверхности активными центрами как функции потенциала электрода. Впервые показано, что заполнение поверхности активными центрами происходит в соответствии с изотермой Фрумкина – Темкина. Кроме того, рассчитаны параметры изотерм и плотность центров на поверхности, а также эффективное расстояние между ними. Наибольшее количество центров получено для электрода с нанесенным слоем NiCo_2O_4 – $2,27 \cdot 10^{17}$ шт/см².

Ключевые слова: оксид кобальта; кобальтит никеля; реакция восстановления кислорода; каталитические центры; электрокаталитические центры; плотность; электрод; покрытие.

COMPARISON OF ELECTROCATALYTIC SITES DENSITY ON ELECTRODES WITH Co_3O_4 AND NiCo_2O_4 COATINGS

A.A. Trofimov, V.M. Rudoi, T.S. Kuloshvili

²Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin
19 Mira St., Yekaterinburg, 620002, Russia
tel.: +7(343)375 95 51; e-mail: 1497535@gmail.com

doi: 10.15518/isjaee.2018.01-03.094-102

Referred 16 November 2017 Received in revised form 23 November 2017 Accepted 30 November 2017

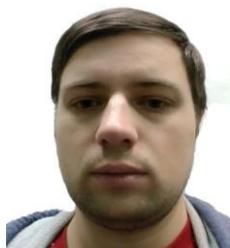
The paper compares catalytic properties of spinel mixed oxides of Co_3O_4 and NiCo_2O_4 , that we synthesized, as possible catalysts for the oxygen reduction reaction in an alkaline medium. This reaction is one of the most important

*Трофимов А.А., Рудой В.М., Кулошвили Т.С. Сравнение плотности электрокаталитических центров на электродах с покрытием Co_3O_4 и NiCo_2O_4 // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEE). 2018;(01-03):94-102.

in the development of alternative energy sources with high specific characteristics – metal-air batteries and fuel cells. One of the reagents in such systems is oxygen; another necessary component can be a metal (Zn, Li, etc.) or hydrogen. We have employed the method of comparing catalytic activity for catalysts deposited on flat electrodes and have tried to achieve the sufficient adhesion in order to use the samples as electrodes. The Co_3O_4 catalyst was obtained on the substrate by hydrothermal method from a solution containing 0.1 M $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ and 0.4 M urea. The synthesis of NiCo_2O_4 was carried out electrochemically from a solution containing 0.01 M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ and 0.02 M $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. Sample characterization was carried out with X-ray analysis; electrochemical characteristics were obtained using cyclic voltammetry in 1 M NaOH solution.

The paper finds out that catalytically active sites are formed on the electrode surface with a layer of the corresponding oxide during the cathodic polarization. Formation of one center during the electrode reaction corresponds to a two-electron transfer. Total number of the active sites can be determined from the amount of electricity. Surface coverage was determined from the amount of electricity as a function of the potential calculated from the cathodic branch of the voltammogram curve. We carried out the calculation by the method of numerical integration using the trapezoidal rule in the Excel package. Based on the calculations performed, the form and parameters of the isotherm of the surface filling with active sites as a function of the electrode potential were established. The filling of the surface with active sites is shown for the first time to take place in accordance with the Frumkin–Temkin isotherm. We calculated the isotherm parameters, the density of the sites on the surface, and the effective distance between them. Most centers were obtained for an electrode with a layer of $\text{NiCo}_2\text{O}_4 - 2.27 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. The original technique is of interest for comparing the catalytic activity of electrodes from various materials.

Keywords: cobalt oxide; nickel cobaltite; oxygen reduction reaction; catalytic sites; electrocatalytic sites; density; electrode; coating.



Алексей Алексеевич
Трофимов
Aleksej Trofimov

Сведения об авторе: аспирант, УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина.

Образование: УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина (2014 г.).

Область научных интересов: кинетика электродных реакций; возобновляемые источники энергии; утилизация отработанных электролитов.

Публикации: 6.
h-index: 1

Information about the author: Post-Graduate Student, UrFU named after the first President of Russia B.N. Yeltsin.

Education: Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, 2014.

Research interests: kinetics of electrode reaction; renewable energy sources; disposal of waste electrolyte.

Publications: 6.



Валентин Михайлович Рудой
Valentin Rudoi

Сведения об авторе: д-р хим. наук, профессор, УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина.

Образование: Уральский политехнический институт им. Кирова (1962 г.).

Область научных интересов: кинетика электродных реакций химических источников тока; возобновляемые источники энергии.

Публикации: 200.
h-index: 5

Information about the author: D.Sc. in Chemistry, Professor, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin.

Education: Ural Polytechnic Institute, 1962.

Research interests: kinetics of electrode reaction of chemical current sources; renewable energy sources.

Publications: 200.



Тина-Тини Саулис Асули
Кулошвили
Tina-Tini Saulis Asuli
Kuloshvivi

Сведения об авторе: студент, УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина.

Образование: УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина (2016 г.).

Область научных интересов: кинетика электродных реакций химических источников тока; утилизация отработанных электролитов.

Публикации: 1.

Information about the author: Student, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin.

Education: Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, 2016.

Research interests: kinetics of electrode reaction of chemical current sources; disposal of waste electrolyte.

Publications: 1.

Введение

Использование кислорода из окружающей среды в качестве одного из реагентов в химических источниках тока открывает возможности существенного повышения их энергетической емкости. Для того чтобы повысить эффективность при разряде таких источников тока, на катоде должна происходить 4-х электронная реакция восстановления кислорода [1], которую можно представить в виде суммарного уравнения:



По этой причине изучение механизма реакции восстановления кислорода на различных электродных материалах представляет большой интерес для электрохимической энергетики. Данная реакция исследуется в связи с практическим применением в щелочных топливных элементах [2, 3], где второй токообразующей реакцией является окисление водорода, а также в металл-воздушных источниках тока [4, 5]. Реализация кислородного электрода с низкой поляризуемостью возможна при использовании явления электрокатализа. Однако большинство катализаторов данной реакции содержат в своем составе порошки драгоценных металлов [6–9] (в основном Pt), которые, хотя и обладают высокой производи-

тельностью и длительным сроком эксплуатации, являются дорогостоящим материалом. В настоящее время предлагается множество катализаторов с более низкой стоимостью: оксиды шпинельной структуры [10–12], перовскитной структуры [13, 14], оксиды металлов [15], макроциклы переходных металлов [16], графен в качестве самостоятельного соединения [17] или добавки [18, 19].

На практике обычно применяют электроды, которые обладают электрокаталитической активностью и высокоразвитой поверхностью. Но для изучения свойств различных катализаторов такие электроды неудобны, поскольку кроме каталитических свойств на скорость электродного процесса оказывает влияние степень развитости поверхности и ее доступность для диффузии. Сравнивать в таких условиях различные типы катализаторов некорректно. Поэтому для объективного исследования производительности разных катализаторов необходимо проводить измерения на плоских электродах, поверхность которых аттестована по количеству активных центров. В настоящей работе опробован новый подход, который с помощью циклирования не только обеспечивает одинаковую предысторию поверхности катализатора, но и впервые позволяет определить плотность расположения каталитических центров, которые влияют на скорость восстановления кислорода, на поверхности электродов с нанесенным слоем Co_3O_4 и $NiCo_2O_4$.



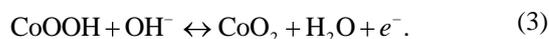
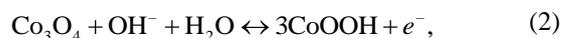
Список обозначений	
<i>Буквы греческого алфавита</i>	
θ	Степень заполнения поверхности
<i>Буквы латинского алфавита</i>	
a	Аттракционная постоянная
c	Адсорбционная постоянная
E	Потенциал, В
F	Постоянная Фарадея, 96 500 Кл/моль
Q	Количество электричества, Кл
R	Универсальная газовая постоянная, 8,31 Дж/(моль·К)
T	Температура, К
<i>Индексы нижние</i>	
t	Суммарное
<i>Аббревиатуры</i>	
СВЭ	Стандартный водородный электрод

Теоретическая часть

В литературе описаны различные механизмы восстановления кислорода на оксидах никеля и кобальта. Авторы этой работы остановились на биядерном механизме [20], основой для которого послужило квантово-химическое моделирование [21]. Данный механизм включает в себя пять стадий. На первом этапе происходит хемосорбция молекулы кислорода и образование биядерного кластера $(OH)_2Co-O-Co(OH)_2$. Затем следуют две быстрые электрохимические стадии, разделенные замедленной химической реакцией

внутрикластерного восстановления хемосорбированного кислорода. При этом скорость протекания реакции восстановления кислорода зависит от количества получившихся биядерных центров.

В результате циклирования в анодной области на электроде с Co_3O_4 последовательно протекают следующие реакции [11, 22]:

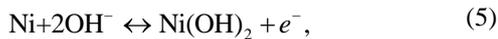


На электроде с покрытием NiCo_2O_4 протекает реакция [23]:



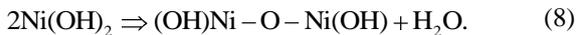
и образующийся в результате CoOOH окисляется по реакции (3).

На никелевом электроде осуществляется переход [24]:



Согласно статье [20], все указанные выше реакции (2–6) являются обратимыми. Пики в катодной области соответствуют этим же реакциям, но протекающим в обратном направлении.

Равновесный потенциал реакции (3) в 1 М растворе КОН авторы [25] считают равным 0,65 В. А в нашем случае приблизительно при этом же потенциале начинается катодный процесс с последующим образованием биядерных комплексов:



Количество образовавшихся биядерных комплексов зависит от степени заполнения поверхности (1- θ) CoOOH или NiOOH , где θ – доля биядерных комплексов, которая изменяется по мере протекания реакции (7) и (8) и может быть вычислена по следующему соотношению:

$$\theta = 1 - \frac{Q(E)}{Q_i}, \quad (9)$$

где $Q(E)$ – количество электричества, прошедшего в ходе катодного процесса при данном потенциале, Кл; Q_i – суммарное количество электричества, затраченное на катодный процесс от начала до потенциала 0,2 В, Кл. Расчет Q осуществлялся численным интегрированием по методу трапеций в Microsoft Excel по катодному участку повторяющейся циклограммы. При этом θ представляет долю от максимально возможного количества биядерных комплексов, которые способны сформироваться на электроде. Таким образом, при $\theta = 1$ количество каталитических центров на разных по природе электродах может существенно различаться.

Для описания накопления вещества на поверхности нередко используются изотермы адсорбции. При высоких степенях заполнения следует ожидать эффекта взаимодействия между частицами. Поэтому для описания накопления биядерных комплексов

уместно воспользоваться изотермой Фрумкина [26], которая учитывает как притяжение, так и отталкивание между частицами с помощью аттракционной постоянной. В этом случае зависимость заполнения поверхности от приложенного потенциала можно описать следующим образом:

$$\theta = \frac{c \cdot \exp\left(a \frac{F}{RT} E\right)}{1 + c \cdot \exp\left(a \frac{F}{RT} E\right)}, \quad (10)$$

где c – безразмерная адсорбционная постоянная; a – аттракционная постоянная (при $a > 0$ наблюдается притяжение между частицами); F – постоянная Фарадея, Кл/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T – температура, К.

Методика эксперимента

В качестве основы для нанесения катализаторов использовали медную пластинку 40x40 мм, с помощью гальванического метода покрытую слоем матового Ni толщиной 15 мкм из раствора, содержащего 280 г/л $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 18 г/л NaCl , 30 г/л H_3BO_3 при плотности тока 1,5 А/дм² и температуре 22 °С. Синтез катализатора на подложке осуществляли гидротермальным методом для Co_3O_4 и электрохимическим методом для NiCo_2O_4 . Подложка перед погружением в раствор выдерживалась в 6 М HCl 10 мин при комнатной температуре с целью удаления оксидной пленки. Для получения Co_3O_4 брали раствор, содержащий 0,1М $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, 0,4 М $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ [27]. Подложку выдерживали в растворе 12 ч при температуре 90 °С, после чего ее промывали в дистиллированной воде и загружали в печь для получения Co_3O_4 при 300 °С в течение 1 часа. Синтез прекурсора для получения NiCo_2O_4 [28] осуществляли при выдержке подложки в течение 1 ч при потенциале –0,51В (СВЭ) в растворе, содержащем 0,01 М $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и 0,02 М $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$; противозлектродом служила платиновая пластина. Полученный слой $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и $\text{Co}(\text{OH})_2$ светло-зеленого цвета промывали в дистиллированной воде, сушили 30 мин при 40 °С, а затем образец загружали в печь, подвергали нагреву до 300 °С и выдерживали в течение 1 часа. Для электрохимических испытаний вырезали диски диаметром 1,5 см, которые закрепляли во фторопластовом держателе с уплотнительным кольцом. Доступная для электролита поверхность составляла 0,78 см².

Электрохимические измерения проводились на потенциостате Autolab PGSTAT 302N в 1М растворе NaOH по 3-х электродной схеме. В качестве электрода сравнения использовался насыщенный хлоридсеребряный электрод, а вспомогательным электродом служила никелевая фольга толщиной 200 мкм. Все приведенные в работе потенциалы пересчитаны относительно стандартного водородного электрода.



Циклические вольтамперограммы получали в интервале потенциалов от $-0,6$ В до $1,0$ В со скоростью развертки 3 мВ/с. Такой выбор был обусловлен тем, что описание процесса с помощью изотермы предполагает его обратимость в смысле соответствия количества электричества при окислении и восстановлении поверхности катализатора. Это достигается при условиях близких к стационарным. Так, например, при скорости развертки от 1 мВ/с до 6 мВ/с отношение количеств электричества для разных типов и образцов катализаторов колеблется в интервале $1,14 \div 1,4$, а при скорости 500 мВ/с различие достигает $2,8 \div 4,3$.

Определение фазового состава образца проводили на дифрактометре Rigaku D/MAX-2200V

(RIGAKU, Япония) в излучении $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) и интервале углов $20^\circ < 2\theta < 70^\circ$; глубина проникновения рентгеновского пучка не контролировалась.

Результаты и их обсуждение

Изготовленные электроды были подвергнуты рентгенофазовому анализу. На рентгенограмме (рис. 1) присутствуют интенсивные рефлексы, относящиеся к фазе Co_3O_4 для первого электрода и NiCo_2O_4 – для второго, а также пики, соответствующие материалу подложки (Cu, Ni). Для Co_3O_4 применялась карточка JCPDS 74-2120, для NiCo_2O_4 – 73-1702. Полученные рентгенограммы согласуются с литературными источниками [29].

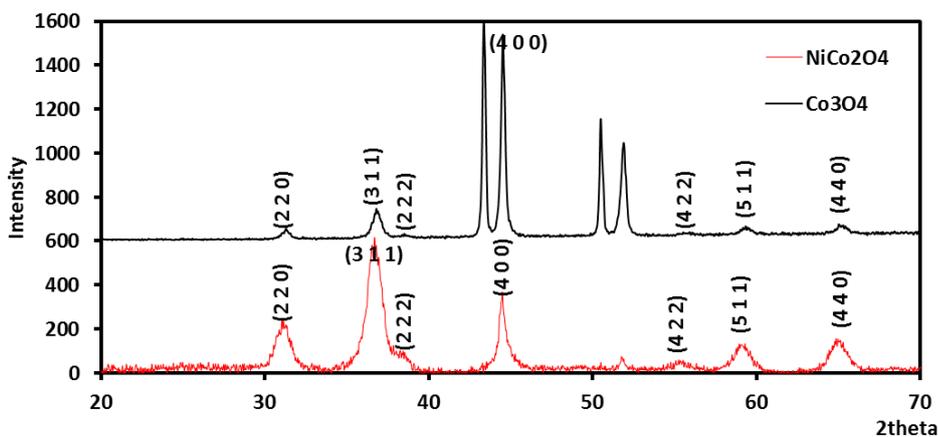


Рис. 1 – Рентгенограмма Co_3O_4 и NiCo_2O_4 , осажденного на подложке
Fig. 1 – XRD patterns of Co_3O_4 and NiCo_2O_4 deposited on the substrate

Для того чтобы получить каталитически активные центры, электрод поляризовали методом циклической вольтамперометрии. Количество циклов составляло не менее трех, что обеспечивало их полную воспроизводимость. В качестве сравнения приведены результаты для трех типов подложек (рис. 2). Описание протекающих на электроде реакций приведено в разделе «Теоретическая часть».

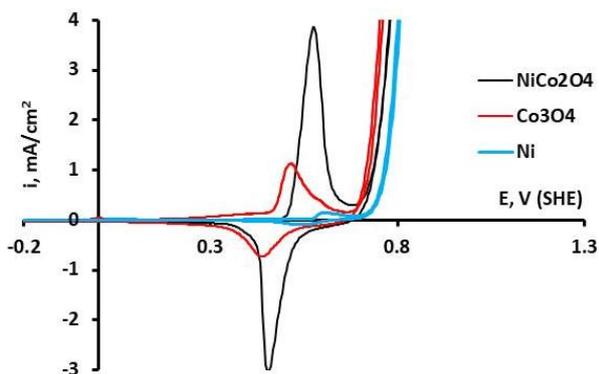


Рис. 2 – Циклограммы, полученные на электродах с нанесенным слоем катализатора и на основе из Ni в 1М растворе NaOH при 3 мВ/с
Fig. 2 – Cyclic voltammograms on electrodes with catalyst layer and Ni substrate in 1M NaOH at 3 mV/s

Результаты расчета степени заполнения поверхности для одного из электродов представлены на рис. 3. Несмотря на то что параметры различаются, формы изотерм для всех рассмотренных электродов практически одинаковые, поэтому на рисунке представлена изотерма только для одного типа электрода.

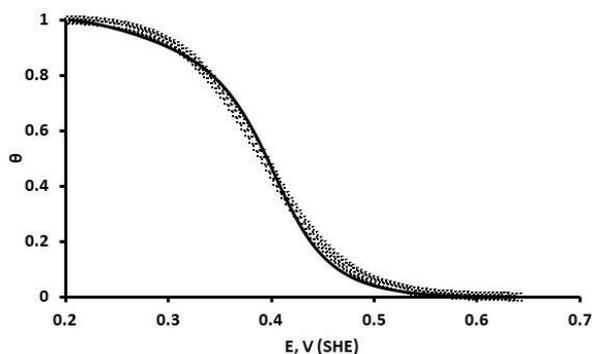


Рис. 3 – Степень заполнения биядерными комплексами электрода со слоем Co_3O_4 : сплошная линия – эксперимент; маркеры – аппроксимация изотермой Фрумкина (с параметрами: $c = 2,9 \cdot 10^{-6}$; $a = 0,65$)
Fig. 3 – Fraction of surface covered with binuclear complexes for Co_3O_4 electrode: solid line – experiment; markers – approximation by Frumkin isotherm ($c = 2,9 \cdot 10^{-6}$; $a = 0,65$)

Количество биядерных комплексов пропорционально количеству электричества, затраченного на

их образование, которое составило для чистого Ni с пленкой NiO 2,6 мКл/см², для Co₃O₄ 31,7 мКл/см² и для NiCo₂O₄ 73,0 мКл/см². Аппроксимация экспериментальных данных по степени заполнения электрода

θ выполнена при помощи изотермы адсорбции Фрумкина [26] (10):

Параметры изотерм для различных электродов приведены в табл. 1.

Результаты расчета параметров изотермы Фрумкина

Таблица 1

Calculation results of Frumkin's isotherm parameters

Table 1

Тип электрода	Аттракционная постоянная, <i>a</i>	Адсорбционная постоянная, <i>c</i>
NiO	0,58	$6,4 \cdot 10^{-7}$
Co ₃ O ₄	0,65	$2,9 \cdot 10^{-6}$
NiCo ₂ O ₄	0,69	$9,07 \cdot 10^{-6}$

Из данных табл. 1 следует, что в зависимости от природы биядерных комплексов постоянная *c*, которая характеризует взаимодействие «адсорбат – адсорбент» [30], меняется значительно сильнее, чем аттракционная постоянная.

Для образования биядерного комплекса по реакции (3) расходуется 2 электрона, поэтому по количеству электричества можно рассчитать плотность каталитических центров (табл. 2).

Результаты расчета плотности каталитических центров

Таблица 2

Calculation results for density of catalytic centers

Table 2

Тип электрода	<i>Q</i> , мКл/см ²	Число центров, см ⁻²	Среднее расстояние, см
NiO	2,6	$8,07 \cdot 10^{15}$	$1,11 \cdot 10^{-8}$
Co ₃ O ₄	31,7	$9,84 \cdot 10^{16}$	$3,19 \cdot 10^{-9}$
NiCo ₂ O ₄	73,0	$2,27 \cdot 10^{17}$	$2,10 \cdot 10^{-9}$

В литературных источниках недостаточно информации относительно плотности каталитических центров для реакции восстановления кислорода. В одной из работ [31] количество активных центров составляет от $4 \cdot 10^{19}$ до $1 \cdot 10^{20}$ на грамм Fe-N-C катализатора. Количество центров, участвующих в реакции, определяли методом СО адсорбции, максимально возможное количество центров – методом Мессбауэровской спектроскопии. В настоящей работе при пересчете на грамм катализатора число активных центров для NiCo₂O₄ также составляет порядка 10^{19} .

Как следует из данных последнего столбца табл. 2, на таком малом расстоянии биядерные комплексы не могут располагаться физически. По-видимому, определяющими являются два фактора: трехмерная структура с развитой поверхностью образующихся оксидов и, возможно, их полислоное расположение.

Заключение

Реализован синтез катализаторов окисления и восстановления кислорода на плоских подложках. Показано, что биядерные каталитические центры образуются в процессе электрохимического восстановления оксидных катализаторов до полного заполнения поверхности. Покрытие поверхности происходит не линейно с потенциалом, а в соответствии с изотермой Фрумкина, параметры которой для катализатора можно получить по данным циклической

вольтамперометрии с помощью интегрирования количества электричества в катодном цикле. С учетом выявленной плотности активных центров (см⁻²): $8,07 \cdot 10^{15}$ для NiO, $9,84 \cdot 10^{16}$ для Co₃O₄, $2,27 \cdot 10^{17}$ для NiCo₂O₄, – исследованные катализаторы по степени увеличения активности образуют следующий ряд: NiO, Co₃O₄, NiCo₂O₄. Принятый экспериментальный подход позволяет определять удельные характеристики констант скорости реакции, отнесенные к единице поверхности катализатора.

Благодарности

Исследование фазового состава образцов были выполнены с помощью оборудования центра коллективного пользования «Состав вещества» Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Российской Федерации (постановление № 211, контракт № 02.А03.21.0006), а также Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания № 4.9514.2017/8.9.

Acknowledgements

The research of samples phase composition was carried out using facilities of the Shared Access Center "Composition of Compounds" of IHTe UB RAS.

The work was carried out with the financial support of the Ministry of Education of the Russian Federation within the framework of the basic part of the state task, Project No. 4.9514.2017/8.9



Список литературы

- [1] Yeager, E. Dioxygen electrocatalysis: mechanism in relation to catalyst structure [Text] / Yeager E. // *Journal of Molecular Catalysis*. – 1986. – Vol. 38. – P. 5–25. doi:10.1016/0304-5102(86)87045-6
- [2] Тарасевич, М.Р. Электрокатализ и pH (обзор) [Текст] / М.Р. Тарасевич, О.В. Корчагин // *Электрохимия*. – 2013. – Т. 49. – № 7. – С. 676–695.
- [3] Ignaczak, A. A scenario for oxygen reduction in alkaline media [Text] / A. Ignaczak [et al.] // *Nano Energy*. – 2016. – Vol. 29. – P. 362–368. doi:10.1016/j.nanoen.2016.11.009
- [4] Wen, Z. Air electrode for the lithium-air batteries: materials and structure designs [Text] / Z. Wen, C. Shen, Y. Lu // *ChemPlusChem*. – 2015. – Vol. 80. – P. 270–287. doi:10.1002/cplu.201580261
- [5] Wittmaier, D. Bifunctional, carbon-free nickel/cobalt-oxide cathodes for lithium-air batteries with an aqueous alkaline electrolyte [Text] / D. Wittmaier [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2014. – Vol. 149. – P. 355–363. doi:10.1016/j.electacta.2014.10.088
- [6] Богдановская, В.А. Электровосстановление кислорода на катализаторах PtM (M=Co, Ni, Cr) [Текст] / В.А. Богдановская [и др.] // *Электрохимия*. – 2010. – Т. 46. – № 8. – С. 985–994.
- [7] Тарасевич, М.Р. Катодное восстановление кислорода на PdCo/C-катализаторе, синтезированном на основе коммерческого катализатора Pd/C [Текст] / М.Р. Тарасевич [и др.] // *Электрохимия*. – 2010. – Т. 46. – № 3. – С. 285–290.
- [8] Секейра, С.А.С. Электрокатализ восстановления кислорода на манганате лантана-стронция [Текст] / С.А.С. Секейра, Д.М.Ф. Сантос, П.С.Д. Брито // *Электрохимия*. – 2008. – Т.44. – № 2. – С. 919–923.
- [9] Watanabe, M. Overview of recent developments in oxygen electrocatalysis / M. Watanabe [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2012. – Vol. 84. – P. 187–201. doi:10.1016/j.electacta.2012.04.035
- [10] Osgood, H. Transition metal (Fe, Co, Ni and Mn) oxides for oxygen reduction and evolution bifunctional catalysts in alkaline media [Text] / H. Osgood [et al.] // *Nano Today*. – 2016. – Vol. 11. – No 5. – P. 601–625. doi:10.1016/j.nantod.2016.09.001
- [11] Boggio, R. Electrochemical surface properties of Co₃O₄ electrodes [Text] / R. Boggio, A. Carugati, S. Trasatti // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 1987. – Vol. 17. – P. 828–840. doi:10.1007/BF01007821
- [12] Lee, J. Oxygen electrocatalysis in chemical energy conversion and storage technologies [Text] / J. Lee, B. Jeong, J.D. Ocon // *Current Applied Physics*. – 2013. – Vol. 13. – P. 309–321. doi:10.1016/j.cap.2012.08.008
- [13] Yang, W. Perovskite Sr_{0.95}Ce_{0.05}CoO_{3-δ} loaded with copper nanoparticles as a bifunctional catalyst for lithium-air batteries [Text] / Yang W. [et al.] // *Journals of Materials Chemistry*. – 2012. – Vol. 22. – P. 18902–18907. doi:10.1039/C2JM33440B
- [14] Risch, M. Perovskite electrocatalysts for the oxygen reduction reaction in alkaline media [Text] / M. Risch // *Catalysis*. – 2017. – Vol. 7. – P. 154. doi:10.3390/catal7050154
- [15] Huang, Z. Silver decorated beta-manganese oxide nanorods as an effective cathode electrocatalyst for rechargeable lithium–oxygen battery [Text] / Z. Huang [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – Vol. 626. – P. 173–179. doi:10.1016/j.jallcom.2014.11.156
- [16] Liu, Y. PEM fuel cell electrocatalysts based on transition metal macrocyclic compounds [Text] / Y. Liu [et al.] // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2016. – Vol. 315. – P. 153–177. doi:10.1016/j.ccr.2016.02.002
- [17] Wang, L. N-doped graphene as a bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and oxygen evolution reactions in an alkaline electrolyte [Text] / L. Wang, F. Yin, C. Yao // *International journal of hydrogen energy*. – 2014. – Vol. 39. – P. 15913–15919. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.04.071
- [18] Linge, J.M. Electroreduction of oxygen on nitrogen-doped graphene oxide supported silver nanoparticles [Text] / J.M. Linge [et al.] // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2017. – Vol. 794. – P. 197–203. doi:10.1016/j.jelechem.2017.04.022
- [19] Kalubarme, R.S. Electrochemical characteristics of graphene/manganese oxide composite catalyst for Li-oxygen rechargeable batteries [Text] / R.S. Kalubarme, C. Ahn, C. Park // *Scripta Materialia*. – 2013. – Vol. 68. – P. 619–622. doi:10.1016/j.scriptamat.2012.12.020
- [20] Trunov, A. Analysis of oxygen reduction reaction pathways on Co₃O₄, NiCo₂O₄, Co₃O₄-Li₂O, NiO, NiO-Li₂O, Pt, and Au electrodes in alkaline medium [Text] / A. Trunov // *Electrochimica Acta*. – 2013. – Vol. 105. – P. 506–513. doi:10.1016/j.electacta.2013.05.028
- [21] Wass, J-R T.J. Quantum chemical modelling of oxygen reduction on cobalt hydroxide and oxyhydroxide [Text] / T.J. Wass J-R [et al.] // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2007. – Vol. 599. – P. 295–312. doi:10.1016/j.jelechem.2006.05.009
- [22] Zhang, X. Surfactant dependent self-organization of Co₃O₄ nanowires on Ni foam for high performance supercapacitors: from nanowire microspheres to nanowire paddy fields [Text] / X. Zhang, Y. Zhao, C. Xu // *Nanoscale*. – 2014. – Vol. 6. – P. 3638–3646. doi:10.1039/C3NR06734C
- [23] Liu S. Nickel cobaltite nanostructures for photoelectric and catalytic applications [Text] / S. Liu [et al.] // *Small*. – 2015. – Vol. 11. – No 34. – P. 4267–4283. doi:10.1002/smll.201500315
- [24] Abdel Rahim, M.A. Nickel as catalyst for the electro-oxidation of methanol in alkaline medium [Text] / M.A. Abdel Rahim, R.M. Abdel Hameed, M.W. Khalil // *Journal of Power Sources*. – 2004. – Vol. 134. – P. 160–169. doi:10.1016/j.jpowsour.2004.02.034
- [25] Longhi, M. An old workhorse of oxide investigations: new features of Co₃O₄ [Text] / M. Longhi, L. Formaro // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 1999. – Vol. 464. – P. 149–157. doi:10.1016/S0022-0728(99)00012-1



[26] Дамаскин, Б.Б. Введение в электрохимическую кинетику [Текст] / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий. – М.: Высшая школа, 1983. – 400 с.

[27] Huang, J. Preparation of Co_3O_4 nanowires grown on nickel foam with superior electrochemical capacitance [Text] / J. Huang [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2012. – Vol. 75. – P. 273–278. doi: 10.1016/j.electacta.2012.04.131

[28] Fu, H.Y. Electrochemical deposition of mesoporous NiCo_2O_4 nanosheets on Ni foam as high-performance electrodes for supercapacitors [Text] / H.Y. Fu [et al.] // *Materials Research Innovations*. – 2015. – Vol. 19. – No S4. – P. 255–259. doi: 10.1179/1432891715Z.0000000001556

[29] Prathap, M.U.A. Synthesis of NiCo_2O_4 and its application in the electrocatalytic oxidation of methanol [Text] / M.U.A. Prathap, R. Srivastava // *Nano Energy*. – 2013. – Vol. 2. – P. 1046–1053. doi:10.1016/j.nanoen.2013.04.003

[30] Фридрихсберг, Д.А. Курс коллоидной химии [Текст] / Д.А. Фридрихсберг. – 2-е изд. – Л.: Химия, 1984. – 368 с.

[31] Sahraie, N.S. Quantifying the density and utilization of active sites in non-precious metal oxygen electroreduction catalysts [Text] / N.S. Sahraie [et al.] // *Nature Communications*. – 2015. – Vol. 6. – No 8618. doi:10.1038/ncomms9618

References

[1] Yeager E. Dioxxygen electrocatalysis: mechanism in relation to catalyst structure. *Journal of Molecular Catalysis*, 1986;38(1–2):5–25. doi:10.1016/0304-5102(86)87045-6

[2] Tarasevich M.R., Korchagin O.V. Electrocatalysis and pH (review) (Elektrokataliz i pH (obzor). *Elektrokhimiya*, 2010;49(7):676–695 (in Russ.).

[3] Ignaczak A. A scenario for oxygen reduction in alkaline media. *Nano Energy*, 2016;29:362–368. doi:10.1016/j.nanoen.2016.11.009

[4] Wen Z, Shen C, LuY. Air electrode for the lithium-air batteries: materials and structure designs. *Chem. Plus. Chem*, 2015;80:270–287. doi: 10.1002/cplu.201580261.

[5] Wittmaier D. Bifunctional, carbon-free nickel/cobalt-oxide cathodes for lithium-air batteries with an aqueous alkaline electrolyte. *Electrochimica Acta*, 2014;149:355–363. doi:10.1016/j.electacta.2014.10.088

[6] Bogdanovskaya V.A., Tarasevich M.R., Kuznetsova L.N., Zhutaeva G.V., Lozovaya O.V. Oxygen electroreduction on PtM (M=Co,Ni,Cr) catalysts (Elektrovosstanovlenie kisloroda na katalizatorakh PtM (M=Co,Ni,Cr)). *Elektrokhimiya*, 2010;46(8):985–994 (in Russ.).

[7] Tarasevich M.R., Andoralov V.M., Bogdanovskaya V. A., Novikov D. V., Kapustina N. A. Cathodic oxygen reduction on PdCo/C catalyst, synthesized from a commercial Pd/C catalyst (Katodnoe vosstanovlenie kisloroda na PdCo/C-katalizatore, sintezirovannom na

osnove kommercheskogo katalizatora Pd/C). *Elektrokhimiya*, 2010;46(3):285–290 (in Russ.).

[8] Sekeira S.A.S., Santos D.M.F, Brito P.S.D. Oxygen reduction electrocatalysis on lanthanum-strontium manganite (Elektrokataliz vosstanovleniya kisloroda na manganate lantana-strontsiya). *Elektrokhimiya*, 2008;44(2):919–923 (in Russ.).

[9] Watanabe M. Overview of recent developments in oxygen electrocatalysis. *Electrochimica Acta*, 2012;84:187–201. doi:10.1016/j.electacta.2012.04.035

[10] Osgood H., Surya V.D., Hui Xu, Jaephil Cho, Gang Wu. Transition metal (Fe, Co, Ni and Mn) oxides for oxygen reduction and evolution bifunctional catalysts in alkaline media. *Nano Today*, 2016;11(5):601–625. doi:10.1016/j.nantod.2016.09.001

[11] Boggio R., Carugati A., Trasatti S. Electrochemical surface properties of Co_3O_4 electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1987;17:828–840. doi:10.1007/BF01007821

[12] Lee J., Jeong B., Ocon J.D. Oxygen electrocatalysis in chemical energy conversion and storage technologies. *Current Applied Physics*, 2013;13:309–321. doi:10.1016/j.cap.2012.08.008

[13] Yang W., Salim J., Shuai Li, Chunwen S., Liquan C., Goodenough J.B., Youngsik K. Perovskite $\text{Sr}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{CoO}_{3-\delta}$ loaded with copper nanoparticles as a bifunctional catalyst for lithium-air batteries. *Journals of Materials Chemistry*, 2012;22:18902–18907. doi:10.1039/C2JM33440B

[14] Risch M. Perovskite electrocatalysts for the oxygen reduction reaction in alkaline media. *Catalysis*, 2017;7(5):154. doi:10.3390/catal7050154

[15] Huang Z., Zhang M., Cheng J., Gong Y., Li Xi, Chi Bo, Jian Pu, Jian Li. Silver decorated beta-manganese oxide nanorods as an effective cathode electrocatalyst for rechargeable lithium–oxygen battery. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015;626:173–179. doi:10.1016/j.jallcom.2014.11.156

[16] Liu Y., Yue X., Li K., Qiao J., Wilkinson D.P., Zhang J. PEM fuel cell electrocatalysts based on transition metal macrocyclic compounds. *Coordination Chemistry Reviews*, 2016;315:153–177. doi:10.1016/j.ccr.2016.02.002

[17] Wang L., Yin F., Yao C. N-doped graphene as a bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and oxygen evolution reactions in an alkaline electrolyte. *International journal of hydrogen energy*, 2014;39:15913–15919. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.04.071

[18] Linge J.M., Erikson H., Sarapuu A., Merisalu M., Rahn M., Matisen L., Sammelselg V., Tammeveski K. Electroreduction of oxygen on nitrogen-doped graphene oxide supported silver nanoparticles. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2017;794:197–203. doi:10.1016/j.jelechem.2017.04.022

[19] Kalubarme R.S., Ahn C., Park C. Electrochemical characteristics of graphene/manganese oxide composite catalyst for Li-oxygen rechargeable batteries. *Scripta Materialia*, 2013;68:619–622. doi: 10.1016/j.scriptamat.2012.12.020



[20] Trunov A. Analysis of oxygen reduction reaction pathways on Co_3O_4 , NiCo_2O_4 , $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Li}_2\text{O}$, NiO , $\text{NiO-Li}_2\text{O}$, Pt, and Au electrodes in alkaline medium. *Electrochimica Acta*, 2013;105:506–513. doi: 10.1016/j.electacta.2013.05.028

[21] Wass J.-R.T.J., Panas Itai, Asbjornsson J., Ahlberg E. Quantum chemical modelling of oxygen reduction on cobalt hydroxide and oxyhydroxide. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2007;599:295–312. doi:10.1016/j.jelechem.2006.05.009

[22] Zhang X., Zhao Y., Xu C. Surfactant dependent self-organization of Co_3O_4 nanowires on Ni foam for high performance supercapacitors: from nanowire microspheres to nanowire paddy fields. *Nanoscale*, 2014;6:3638–3646. doi:10.1039/C3NR06734C

[23] Liu S., Hu L., Xu X., Al-Ghamdi A.A., Fang X. Nickel cobaltite nanostructures for photoelectric and catalytic applications. *Small*, 2015;11(34):4267–4283. doi:10.1002/sml.201500315

[24] Abdel Rahim M.A., Abdel Hameed R.M., Khalil M.W. Nickel as catalyst for the electro-oxidation of methanol in alkaline medium. *Journal of Power Sources*, 2004;134:160–169. doi: 10.1016/j.jpowsour.2004.02.034

[25] Longhi M., Formaro L. An old workhorse of oxide investigations: new features of Co_3O_4 . *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1999;464:149–157. https://doi.org/10.1016/S0022-0728(99)00012-1

[26] Damaskin B.B., Petrii O.A. Introduction to electrochemical kinetics (Vvedenie v elektrokhimicheskuyu kinetiku). Moscow: Vysshaya shkola Publ., 1983 (in Russ.).

[27] Huang J., Zhu J., Cheng K., Xu Y., Cao D., Wang G. Preparation of Co_3O_4 nanowires grown on nickel foam with superior electrochemical capacitance. *Electrochimica Acta*, 2012;75:273–278. doi: 10.1016/j.electacta.2012.04.131

[28] Fu H.Y., Wang Z.Y., Li Y.H., Zhang Y.F. Electrochemical deposition of mesoporous NiCo_2O_4 nanosheets on Ni foam as high-performance electrodes for supercapacitors. *Materials Research Innovations*, 2015;19(S4):255–259. http://dx.doi.org/10.1179/1432891715Z.0000000001556

[29] Prathap M.U.A., Srivastava R. Synthesis of NiCo_2O_4 and its application in the electrocatalytic oxidation of methanol. *Nano Energy*, 2013;2:1046–1053. doi:10.1016/j.nanoen.2013.04.003

[30] Fridrikhsberg D.A. Colloidal chemistry (Kurs kolloidnoi khimii). Leningrad: Khimiya Publ., 1984;368 p (in Russ.).

[31] Sahraie N.S., Kramm U.I., Steinberg J., Zhang Y., Thomas A., Reier T., Paraknowitsch J.-P., Strasser P. Quantifying the density and utilization of active sites in non-precious metal oxygen electroreduction catalysts. *Nature Communications*, 2015;6:8618. doi: 10.1038/ncomms9618

Транслитерация по BSI



Гидроэнергетика Каспий и Центральная Азия – это профессиональная площадка для диалога, обмена опытом, поиска решений и консолидации усилий представителей власти и бизнеса для эффективной реализации целого ряда проектов строительства и реконструкции/модернизации гидроэлектростанций региона (Грузия, Азербайджан, Иран, Армения, Россия, Казахстан, Киргизия, Таджикистан, Узбекистан).

КЛЮЧЕВЫЕ МОМЕНТЫ КОНГРЕССА 2018:

- **Практические примеры** от компаний, успешно реализующих проекты строительства ГЭС в Америке, Европе и Азии
- **Ставка на гидроэнергетику!** Новые проекты Каспия и Центральной Азии. Международное сотрудничество, планы правительств, инициаторов и инвесторов
- **9 стран – одна цель.** Грузия, Азербайджан, Иран, Армения, Россия, Казахстан, Киргизия, Таджикистан, Узбекистан – какие объекты строятся, какие планируются?
- **Специализированные сессии для крупных, а также средних и малых ГЭС**
- **Горячая тема: Где взять деньги – инвестиции и финансирование.** Альтернативные варианты решений
- **Специальная сессия и эксклюзивная выставка: инновационные технологии и оборудование – строительство и модернизация**
- **«Региональное Кафе» гидроэнергетиков**
- **Беспрецедентные возможности делового общения**
- **Встречи с инвесторами:** заранее оговоренные встречи с международными инвесторами (институциональными, финансовыми, промышленными и др.)

www.hydropowercongress.com