

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ ТА НАУКИ УКРАЇНИ
ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ВАСИЛЯ СТУСА

ЛЕТА ОЛЕКСІЙ ОЛЕКСІЙОВИЧ

Допускається до захисту:
в.о. завідувача кафедри
фундаментальної та прикладної
хімії

_____ Юлія РАССОХІНА
« _____ » _____ 2026 р.

**РОЗРОБЛЕННЯ ЕЛЕКТРОКАТАЛІЗАТОРІВ ДЛЯ РЕАКЦІЙ
ВІДНОВЛЕННЯ ТА ВИДІЛЕННЯ КИСНЮ (ORR/OER) У ЛУЖНОМУ
СЕРЕДОВИЩІ**

Спеціальність 102 Хімія

Кваліфікаційна робота магістра

Науковий керівник:
С. В. Радіо, доцент кафедри
фундаментальної та прикладної хімії
канд. хім. наук, доцент

підпис

Керівник-консультант:
Є. В. Лобко, старший науковий співробітник
Карлового університету, канд. хім. наук

підпис

Оцінка: / _____ / _____ / _____
(бали за шкалою ЄКТС/ за національною шкалою)

Голова ЕК: _____
(підпис)

Вінниця 2026

АНОТАЦІЯ

Лета О. О. Розроблення електрокаталізаторів для реакцій відновлення та виділення кисню (ORR/OER) у лужному середовищі. Спеціальність 102 Хімія, Донецький національний університет імені Василя Стуса, Вінниця, 2026. 58 с.

У кваліфікаційній (магістерській) роботі описано синтез та дослідження кобальтовмісних електрокаталізаторів для реакцій відновлення та виділення кисню в лужному середовищі. Розглянуто теоретичні засади перебігу кисневих електродних реакцій, особливості їх реалізації в лужних електролітах, а також сучасні підходи до створення неплатинових і біфункціональних електрокаталітичних матеріалів. Особливу увагу приділено каталізаторам на основі кобальту та композитним системам із вуглецевими носіями: У роботі синтезовано серію кобальтовмісних каталізаторів, також проведено їх морфологічну, елементну та поверхневу характеристику методами СЕМ, ПЕМ, ЕДА та РФЕС. Електрокаталітичні властивості зразків досліджено методом ротуючого кільцево-дискового електрода в 0,1 М КОН. За результатами дослідження встановлено зв'язок між вмістом кобальту, природою вуглецевого носія, морфологією частинок і електрокаталітичною активністю одержаних матеріалів.

Ключові слова: кобальтовмісні каталізатори, електрокаталіз, реакція відновлення кисню, реакція виділення кисню, лужне середовище, ротуючий кільцево-дисковий електрод, вуглецеві нанотрубки, РФЕС, СЕМ, ПЕМ.

SUMMARY

Leta O. O. Development of Electrocatalysts for Oxygen Reduction and Oxygen Evolution Reactions (ORR/OER) in Alkaline Medium. Specialty 102 Chemistry, Vasyl' Stus Donetsk National University, Vinnytsia, 2026. 58 p.

The master's thesis describes the synthesis and investigation of cobalt-containing electrocatalysts for the oxygen reduction and oxygen evolution reactions in an alkaline

medium. The theoretical principles of oxygen electrode reactions, the specific features of their implementation in alkaline electrolytes, as well as modern approaches to the development of platinum-free and bifunctional electrocatalytic materials are considered. Particular attention is paid to cobalt-based catalysts and composite systems with carbon supports. A series of cobalt-containing catalysts was synthesized in the work, and their morphological, elemental, and surface characterization was carried out using SEM, TEM, EDX, and XPS methods. The electrocatalytic properties of the samples were studied using the rotating ring-disk electrode method in 0.1 M KOH. Based on the results of the study, the relationship between cobalt content, the nature of the carbon support, particle morphology, and the electrocatalytic activity of the obtained materials was established.

Keywords: cobalt-containing catalysts, electrocatalysis, oxygen reduction reaction, oxygen evolution reaction, alkaline medium, rotating ring-disk electrode, carbon nanotubes, XPS, SEM, TEM.

ЗМІСТ

ВСТУП	6
РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....	8
1.1. Електроліз води. Фундаментальні принципи електрохімічних реакцій.....	8
1.2. Електроліз води в кислому та лужному середовищі. Порівняльний аналіз....	8
1.2.1. Реакція відновлення кисню	9
1.2.2. Реакція виділення кисню	10
1.3. Сучасний стан досліджень електрокаталізаторів для реакцій виділення та відновлення кисню в лужному середовищі	12
1.3.1. Каталізатори на основі металів платинової групи	12
1.3.2. Каталізатори на основі перехідних металів.....	14
1.3.3. Кобальтвмісні системи для реакції виділення кисню в лужному середовищі	17
1.3.4. Борида перехідних металів як електрокаталізатори.....	19
1.3.5. Біфункціональні каталізатори для реакцій відновлення та виділення кисню	20
1.3.6. Актуальні проблеми	20
РОЗДІЛ 2	22
2.1. Матеріали та реагенти, використані для експерименту	22
2.2. Методика синтезу кобальтових наночастинок	22
2.3. Синтез кобальтових каталізаторів на вуглецевих нанотрубках та вуглеці	23
2.4. Морфологія та елементний аналіз каталізаторів за даними методу скануючої електронної мікроскопії та енергодисперсійного рентгенівського аналізу	24
2.5. Просвічувальна електронна мікроскопія	24

2.6. Фотоелектронна спектроскопія	24
2.7. Дослідження електрокаталітичних властивостей кобальтових каталізаторів методом рутуючого кільцево-дискового електрода	25
2.7.1. Методика приготування каталітичних чорнил	25
2.7.2. Вимірювання активності каталізаторів в реакції відновлення кисню	25
2.7.3. Вимірювання активності каталізаторів в реакції виділення кисню	29
РОЗДІЛ 3 РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ	30
3.1 Морфологія кобальтових каталізаторів за даними СЕМ та ПЕМ	30
3.2. Елементний склад каталізаторів за даними методу ЕДА.....	31
3.3 Дослідження хімічного стану поверхні зразків методом РФЕС	34
3.4. Електрокаталітична активність кобальтових каталізаторів в реакції виділення кисню	38
3.5. Електрокаталітична активність кобальтових каталізаторів в реакції виділення кисню	40
3.5. Електрокаталітична активність кобальтових каталізаторів в реакції відновлення кисню	44
3.6. Дослідження стабільності каталізаторів в умовах прискореного стрес-тестування в реакції відновлення кисню	47
ВИСНОВКИ.....	49
ПОДЯКА	50
ДОДАТОК А. Поляризаційні криві референсного зразку Pt/C.....	56
ДОДАТОК Б. ФРС спектри	57

ВСТУП

Енергетичні технології, що ґрунтуються на спалюванні викопного палива, є одними з основних джерел викидів парникових газів. Водночас глобальна індустріалізація лише посилює попит на енергію, через що питання раціонального використання ресурсів та збереження довкілля поступово виходять на перший план. Як наслідок, у багатьох країнах було прийнято низку програм, спрямованих на зменшення антропогенного навантаження на природу. Серед них варто виділити Європейський зелений курс (European Green Deal), що передбачає досягнення кліматичної нейтральності в межах Європейського Союзу до 2050 року [1]. Саме під впливом подібних стратегій активно розвиваються альтернативні системи перетворення енергії з мінімальним впливом на екологію.

Сонячна та вітрова енергетика розглядаються як ключові альтернативи викопному паливу, проте обидва джерела є нестабільними у часі і потребують надійних систем накопичення енергії, які забезпечували б безперебійне постачання споживачам [2]. Перспективним розв'язанням цієї проблеми є електрохімічні методи перетворення енергії, які поєднують високу ефективність із відсутністю прямих викидів під час експлуатації [3].

В основі електрохімічних пристроїв лежать окисно-відновні реакції на межі поділу електрод–електроліт, ефективність яких визначається насамперед властивостями застосованих електрокаталізаторів. У режимі паливного елемента ключовою лімітувальною стадією є катодна реакція відновлення кисню, а у режимі електролізу — анодна реакція виділення кисню. Обидві ці реакції характеризуються повільною кінетикою, тож саме від активності та стабільності каталізаторів, що їх прискорюють, залежить загальна ефективність енергоперетворення [4].

Класичним прикладом високоактивних електрокаталізаторів для обох цих реакцій є системи на основі металів платинової групи (ПГМ). Проте їхнє широке промислове застосування стримується високою вартістю та обмеженими світовими запасами цих металів [4]. З огляду на ці обмеження, значна увага приділяється

пошуку альтернативи серед неплатинових та низькоплатинових електрокаталізаторів. Однак поки що такі матеріали поступаються платиновим аналогам у стабільності за умов виділення кисню, а їхні характеристики на рівні готового пристрою потребують подальшого покращення [5].

Саме тому одним із пріоритетних напрямів сучасних досліджень є створення та оптимізація неплатинових і низькоплатинових електрокаталізаторів, які за своїми показниками не лише наближалися б, а й в окремих випадках перевищували характеристики існуючих платинових аналогів. Особливий інтерес у цьому контексті становить розробка біфункціональних каталітичних систем для ефективного прискорення реакцій відновлення та виділення кисню у лужному середовищі – підхід, який лежить в основі цієї роботи.

Мета роботи: встановити вплив вмісту кобальту та природи вуглецевого носія на електрокаталітичні властивості кобальтовмісних композитів у реакціях відновлення та виділення кисню в лужному середовищі.

Для досягнення мети необхідно було виконати такі **завдання:**

- проаналізувати наукові літературні джерела щодо сучасного стану електрокаталізаторів реакцій відновлення та виділення кисню у лужному середовищі;
- синтезувати серію кобальтовмісних каталізаторів з різним вмістом кобальту;
- дослідити морфологію та хімічну структуру поверхні синтезованих каталізаторів;
- виміряти електрохімічну активність одержаних зразків у реакціях виділення та відновлення кисню в лужному середовищі;
- встановити кореляції між структурою каталізатора та його каталітичною активністю.

Об'єкт дослідження — процеси електрохімічного відновлення та виділення кисню у лужному середовищі на поверхні кобальтовмісних каталізаторів.

Предмет дослідження — взаємозв'язок між структурою та електрохімічною активністю кобальтовмісних каталізаторів з різним вмістом кобальту.

РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Електроліз води. Фундаментальні принципи електрохімічних реакцій.

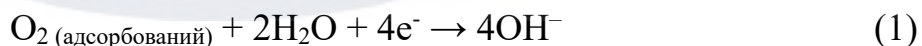
Електроліз води є ключовим процесом електрохімічного перетворення енергії, в основі якого лежать дві напівреакції: реакція виділення водню на катоді та реакція виділення кисню на аноді. Ефективність цього процесу визначається кінетикою електродних реакцій, перенесенням заряду через межу поділу фаз та взаємодією реагентів із поверхнею каталізатора.

У лужному середовищі електрохімічні реакції за участю кисню, а саме реакції відновлення та реакція виділення кисню, перебігають за специфічними механізмами, що включають послідовні стадії адсорбції, електронного переносу та десорбції продуктів. Важливою перевагою лужних систем є можливість використання одного й того ж каталізатора для обох реакцій, що відкриває підхід до створення біфункціональних електрокаталітичних матеріалів.

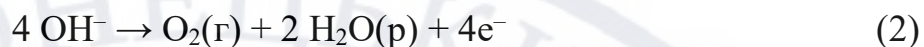
1.2. Електроліз води в кислому та лужному середовищі. Порівняльний аналіз.

Електрокаталітичні реакції за участю кисню в кислому та лужному середовищах мають спільну загальну спрямованість, проте істотно відрізняються за природою реагуючих частинок, перебігом елементарних стадій і вимогами до каталітичних матеріалів. Для реакції відновлення кисню в кислому середовищі ключову роль відіграють протони H^+ , тоді як у лужному середовищі реакція відбувається за участю H_2O та OH^- .

Зокрема, реакція відновлення кисню в лужному середовищі описується рівнянням:



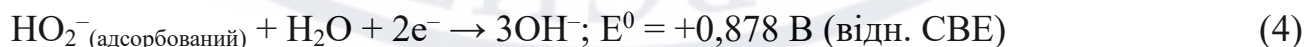
Реакція виділення кисню у лужному середовищі є оберненою до прямої реакції відновлення кисню сумарно записується як [4]:



Однією з найважливіших практичних відмінностей є те, що лужне середовище значно розширює вибір можливих електрокаталізаторів [5]. У кислих електролітах через високу корозійну агресивність середовища стабільними і достатньо активними переважно залишаються каталізатори на основі металів платинової групи та їх оксидів. Натомість у лужному середовищі зменшується специфічна адсорбція аніонів, послаблюється корозійний вплив на матеріал електрода і стає можливим використання значно ширшого кола неплатинових систем, зокрема каталізаторів на основі Co, Ni, Fe, Mn, Ag, оксидів перехідних металів, перовскітів і гетероатомно-допованих вуглецевих матеріалів [6].

1.2.1. Реакція відновлення кисню

Згідно з сучасними уявленнями, реакція відновлення кисню може перебігати за двома відмінними механізмами: двоелектронним (2e^-) і чотириелектронним (4e^-) шляхом. Перший із них реалізується через послідовність елементарних стадій, що супроводжуються утворенням пероксидних інтермедіатів – а саме гідропероксид-іонів (HO_2^-) у лужному середовищі (3) та пероксиду водню (H_2O_2) у кислому середовищі, – які надалі можуть зазнавати подальшого електрохімічного відновлення або хімічного диспропорціонування (4) [4]. Відповідно, адсорбована гідропероксильна частинка (HOO^*) разом зі своїм розчинним аналогом HO_2^- становить ключову точку розгалуження реакційного механізму та є важливим фактором у цілеспрямованій розробці електрокаталізаторів.



Натомість чотириелектронний шлях є термодинамічно сприятливішим, оскільки призводить до безпосереднього відновлення молекулярного кисню до гідроксид-іонів у лужному середовищі. Саме цей шлях зазвичай є переважним для застосувань у системах перетворення енергії з огляду на його вищу ефективність та відсутність реакційноздатних пероксидних частинок. Ефективність такого механізму також залежить від сили взаємодії між O_2 та активним центром каталізатора [7].

Для реакції відновлення кисню лужне середовище вважається більш сприятливим, оскільки підвищення рН послаблює адсорбцію аніонів на поверхні каталізатора і розширює можливості застосування безплатинових каталізаторів та каталізаторів з низьким вмістом металів платинової групи [6].

1.2.2. Реакція виділення кисню

Реакція виділення кисню є зворотною до реакції відновлення кисню та належить до ключових анодних процесів в електрохімічних системах на основі лужних електролітів [3].

Активність каталізатора в OER значною мірою визначається енергіями адсорбції кисневмісних інтермедіатів $*OH$, $*O$ та $*OOH$ на його поверхні [5, 8]. Згідно з принципом Сабатьє, максимальна каталітична активність досягається за проміжної сили взаємодії «каталізатор–інтермедіат»: надто слабе зв'язування ускладнює утворення проміжних частинок, тоді як надто сильне — гальмує їхні подальші перетворення та десорбцію кінцевого продукту. Графічним відображенням цього принципу є «вулканні» залежності, у яких активність каталізатора відкладається проти енергії зв'язування ключового інтермедіата, а оптимальні матеріали розташовуються поблизу вершини вулкану (рис. 1.1).

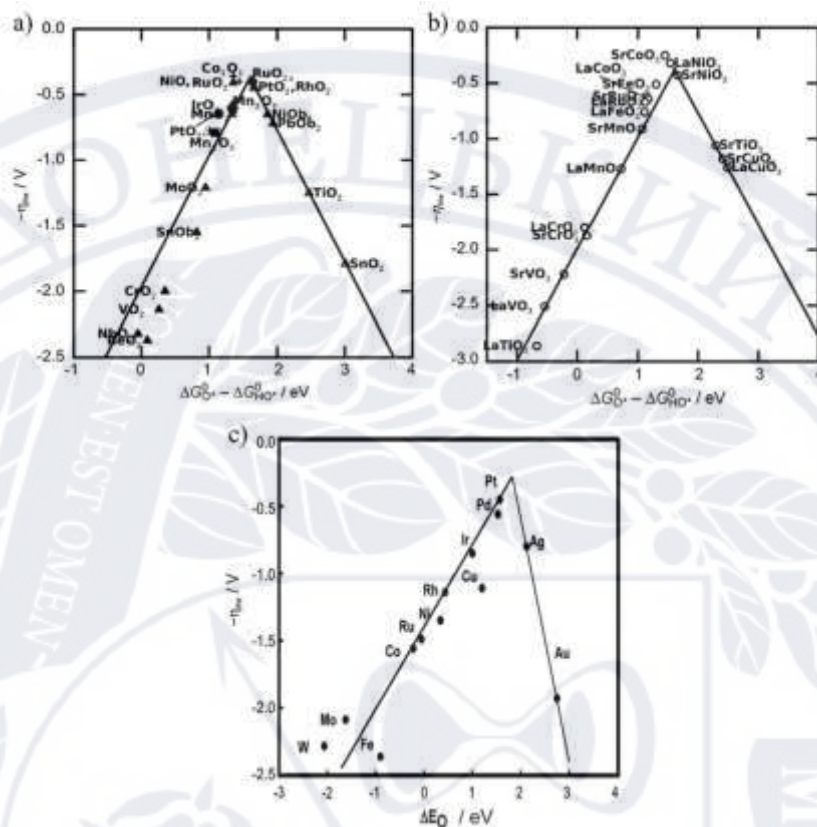


Рисунок 1.1 – Залежність теоретичної активності каталізаторів у реакції виділення кисню від енергії адсорбції проміжних кисневмісних частинок: а – оксиди рутилоподібної структури; б – перовськітні оксиди; в – метали [4].

Реалізація реакції виділення кисню саме в лужному середовищі є практично доцільною: хоча в кислому середовищі реакція часто відбувається сприятливіше, висока корозійна агресивність електроліту суттєво обмежує вибір стабільних каталізаторів. Натомість лужне середовище дає змогу використовувати доступніші матеріали на основі перехідних металів [9].

Для оцінювання активності реакції виділення кисню зазвичай використовують такі показники, як перенапруга при заданій густині струму, кут Тафеля та стабільність під час тривалого електролізу [10].

1.3. Сучасний стан досліджень електрокаталізаторів для реакцій виділення та відновлення кисню в лужному середовищі

1.3.1. Каталізатори на основі металів платинової групи

Каталізатори на основі металів платинової групи (МПП) і донині залишаються еталонними матеріалами для реакцій відновлення та виділення кисню завдяки високій активності та добре вивченим закономірностям перебігу процесу на їхній поверхні. Для цього класу матеріалів встановлено чіткі кореляції типу «структура–активність», а механізми обох кисневих реакцій мають надійне теоретичне обґрунтування [11].

Класичним зразком порівняння для реакції відновлення кисню у лужному середовищі традиційно слугує платина, нанесена на вуглецевий носій (Pt/C). Її активність у лузі помітно вища, ніж у кислих електролітах: послаблена адсорбція аніонів і сприятливіша кінетика першої стадії перенесення електрона забезпечують меншу перенапругу та вищу ефективність процесу [12]. Для реакції виділення кисню у лужному середовищі еталонами порівняння лишаються оксиди іридію (IrO_2) та рутенію (RuO_2), проте саме тут уже знайдено чимало оксидних і оксигідроксидних систем без вмісту МПП, які за активністю не поступаються платиновим аналогам, а нерідко й перевершують їх [13].

Висока вартість платини стимулює розвиток підходів, спрямованих на максимально ефективне використання металу. Найпоширенішою стратегією є створення біметалевих сплавів платини з 3d-перехідними металами (Pt_3Co , Pt_3Ni , Pt_3Fe тощо), у яких часткове заміщення Pt дешевшим компонентом одночасно модифікує електронну структуру поверхневих атомів платини. Це послаблює надмірне зв'язування кисневмісних інтермедіатів і підвищує внутрішню активність каталізатора у реакції відновлення кисню у кілька разів порівняно з чистою Pt [12]. Подібний ефект досягається у матеріалах зі структурою, у яких тонкий (1–2 нм) шар

чистої Pt вкриває попередньо вилугований сплав і успадковує модифіковану електронну будову. Розвитком цього підходу є архітектури типу «ядро–оболонка», де каталітичну функцію виконує тонкий зовнішній шар Pt, тоді як дешевше металеве ядро суттєво знижує загальну вартість матеріалу.

Особливе місце серед платинових систем посідають біметалеві каталізатори Pt–Ru. У лужному середовищі такі сплави демонструють виражений синергічний ефект, забезпечуючи помітно вищу активність у реакції відновлення кисню, ніж кожен з компонентів окремо. Цикловольтамперометричні та поляризаційні дослідження показують, що активність PtRu/C у лугу перевищує активність як Pt/C, так і Ru/C; ефект пов'язують з модифікацією електронної структури поверхневої платини рутенієм та з полегшенням першої стадії перенесення електрона [14]. Окрім підвищеної активності, рутеній суттєво поліпшує толерантність каталізатора до отруєння CO та проміжними продуктами окиснення спиртів, що робить Pt–Ru особливо привабливим для прямих метанольних і етанольних паливних елементів у лужному виконанні. У комбінованих оксидних системах RuO₂–IrO₂ для реакції виділення кисню рутеній забезпечує нижчу перенапругу, тоді як іридій компенсує його схильність до окисного розчинення за високих анодних потенціалів – у такий спосіб досягається компроміс між активністю і довговічністю каталізатора [15].

Дещо менш критичною, але далеко не безпроблемною є ситуація з іншими МПГ. Глобальні запаси платини суттєво перевищують іридієві, однак вкрай низькі концентрації металу в природних рудах та зосередженість видобутку у вузькому колі країн формують структурну залежність від обмеженого кола постачальників. Очікувана потреба сектору паливних елементів і електролізерів до 2050 року вимірюється тисячами тонн платини, що співмірно з кількома десятиліттями її поточного річного виробництва [16]. Рутеній на цьому тлі виглядає привабливою альтернативою для реакції виділення кисню: його річний видобуток приблизно у 3,5 раза перевищує іридієвий, а власна активність у лужному середовищі є помітно вищою. Однак понад 90 % рутенію походить з тих самих двох країн, що й іридій, тож

проблема географічної концентрації постачання при цьому не усувається. Паладій, який раніше асоціювався переважно з автомобільними каталітичними нейтралізаторами, дедалі активніше використовується як часткова заміна платини у лужних паливних елементах, що формує додатковий тиск на світовий ринок МПГ [17].

У лужному середовищі існує додатковий мотиваційний чинник на користь підходів, що зменшують використання МПГ: реакція відновлення кисню у лузі відбувається за менш корозійних умов і часто характеризується сприятливішою кінетикою порівняно з кислими електролітами, що відкриває можливості для використання неплатинових катодів у системах з аніонообмінною мембраною та лужними електролітами.

У цьому контексті сучасні дослідницькі стратегії спрямовані на:

- зменшення масової частки Pt шляхом наноструктурування та підвищення дисперсності;
- створення Pt-сплавів для керованої модифікації енергій адсорбції кисневих інтермедіатів;
- часткову заміну Pt на Pd або Ag у лужних системах, а також реалізацію архітектур типу ядро-оболонка, де тонкий МПГ-шар забезпечує каталізаторну активність, а дешевше металеве ядро знижує сумарну вартість.

Зокрема, для лужної реакції відновлення кисню активно розвиваються безплатинові напрями, включно з Ag-базованими системами та наносплавами, які в умовах лужного електроліту можуть демонструвати конкурентну активність і задовільну довготривалу стабільність.

1.3.2. Каталізатори на основі перехідних металів

Каталізатори на основі перехідних металів (Ni, Co, Fe та Mn) є перспективними альтернативами платиновим матеріалам для реакцій відновлення та виділення кисню у лужному середовищі. Їхня активність зумовлена частково

заповненими d-орбіталами, легкістю змін валентного стану та здатністю формувати оксидні, гідроксидні й змішані фази з регульованими електронними властивостями. Особливу увагу дослідників привертають шпінельні оксиди, шаруваті гідроксиди та багатокомпонентні системи, у яких електронна взаємодія між металами дозволяє цілеспрямовано налаштовувати енергії адсорбції проміжних кисневмісних частинок (*O, *OH, *OOH) і знижувати перенапругу процесу.

У лужному електролізі саме оксиди й оксигідроксиди нікелю та заліза сформувалися як референсні неплатинові каталізатори реакції виділення кисню, демонструючи низькі перенапруги та прийнятну довгострокову стабільність у лабораторних вимірюваннях. Характерною особливістю цих систем є структурна перебудова поверхні за анодної поляризації: вихідна фаза трансформується з утворенням активних оксигідроксидних шарів з підвищеними ступенями окиснення Ni та Fe, які й виконують роль безпосередньо каталітично активної форми. Швидкість реакції за таких умов визначається балансом енергій адсорбції *O, *OH і *OOH та здатністю структури забезпечувати ефективний електронний і іонний транспорт.

Особливо важливою для нікелевих систем виявилася роль заліза. Введення Fe істотно модифікує електронну структуру NiOOH і здатне суттєво підвищувати активність каталізатора у реакції виділення кисню - навіть у мінімальних кількостях. Цей ефект настільки сильний, що навіть слідові домішки Fe у комерційних розчинах КОН помітно впливають на вимірювані показники, створюючи проблеми відтворюваності та ускладнюючи коректне порівняння матеріалів між різними дослідницькими групами [10]. У контексті біфункціональних електродів, що працюють і у режимі виділення, і у режимі відновлення кисню, Ni-Fe-системи натомість поступаються Co-вмісним аналогам у реакції відновлення, що зумовило окрему хвилю інтересу до кобальтових каталізаторів.

Серед перехідних металів кобальт посідає особливе місце завдяки здатності стабілізувати кілька ступенів окиснення ($\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$) і формувати електронно-гнучкі структури, що є критично важливим для багатостадійних механізмів обох кисневих реакцій [18]. Завдяки цьому кобальтові каталізатори часто розглядають як основних кандидатів на роль біфункціональних матеріалів - здатних ефективно працювати як в анодному режимі (виділення кисню), так і в катодному (відновлення кисню) - що принципово важливо для об'єднаних регенеративних паливних елементів.

Залізо у системах без нікелю переважно використовують у формі Fe-N-C структур – вуглецевих матриць з атомарно-дисперсними центрами Fe-N₄, які демонструють одну з найвищих серед неплатинових каталізаторів активність у реакції відновлення кисню в лужному середовищі. Завдяки атомарному рівню використання металу та можливості налаштовувати координаційне оточення Fe такі системи наближаються за каталітичними характеристиками до Pt/C, водночас принципово вирізняючись за вартістю та доступністю сировини. Менш досліджуваний серед розглядуваних металів – манган, чий оксиди (MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4) приваблюють насамперед екологічною безпекою та найнижчою серед неблагородних альтернатив вартістю. Манганові каталізатори демонструють помірну активність у реакції відновлення кисню в лузі, проте їхня стабільність за умов реакції виділення кисню зазвичай поступається Ni- та Co-вмісним аналогам, що обмежує застосування Mn-систем у біфункціональному режимі.

Загалом, перехід від платинових каталізаторів до систем на основі Ni, Co, Fe та Mn у лужному середовищі є логічно обґрунтованим як з ресурсних, так і з кінетичних міркувань. Найбільший практичний інтерес становлять не однокомпонентні матеріали, а змішані Ni-Fe, Co-Fe та Co-Ni оксиди й оксигідроксиди, у яких прояв синергічних ефектів між металами дозволяє долати обмеження окремих компонентів і наближатися до показників, характерних для МПГ-каталізаторів.

1.3.3. Кобальтвмісні системи для реакції виділення кисню в лужному середовищі

Кобальтові каталізатори представлені широким спектром фаз - від металевого Co та його оксидів до оксигідроксидів, шпінельних структур і гібридів з вуглецевими носіями. У сучасних оглядах підкреслюється, що кобальт є одним із найбільш досліджених перехідних металів для реакції виділення кисню і розглядається як економічно доцільна альтернатива МПГ у низці електрокаталітичних процесів [19]. Це зумовлено його частково заповненою 3d-оболонкою та наявністю кількох термодинамічно доступних ступенів окиснення ($\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$), що сприяє формуванню електронно-гнучких структур і стабілізації активних поверхневих станів [20].

У лужному середовищі характерною особливістю Co-базованих матеріалів є структурна реконструкція поверхні за анодної поляризації. При потенціалах реакції виділення кисню відбувається трансформація вихідної фази з утворенням поверхневих шарів типу CoOOH або, узагальнено, $\text{CoO}_x(\text{OH})_y$, які інтерпретуються як безпосередньо каталізаторно активна форма [21]. Такий сценарій – поєднання провідної підфази та тонкого реконструйованого оксигідроксидного шару – є типовим для багатьох перехіднометалевих систем і визначає сучасні принципи дизайну каталізаторів [19].

Каталітичну активність оксигідроксидів кобальту у лужній реакції виділення кисню пояснюють особливостями електронної структури поверхневих Co-центрів та перебігом реакції за адсорбційним механізмом, у якому швидкість процесу визначається енергіями зв'язування проміжних кисневмісних частинок [22]. За анодної поляризації послідовно відбувається окиснення $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$, а за вищих потенціалів формуються високовалентні стани, які зазвичай позначають як $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ -подібні [21, 23]. Саме ці електронно-дефіцитні центри вважаються ключовими для стадії формування O–O зв'язку. Водночас локальна координація

кобальту, та ступінь гідратації поверхні істотно впливають на стабілізацію інтермедіатів і бар'єр переходу між окремими стадіями [19].

Найдетальніше серед чистих Со-оксидів досліджено Co_3O_4 , у якому Co^{2+} і Co^{3+} нерівномірно розподілені між тетраедричними та октаедричними позиціями і, відповідно, по-різному експонуються на різних кристалічних гранях. На серії однотипних нанокристалів Co_3O_4 , закріплених на N-вГО, показано, як зміна експонованої грані призводить до прямої зміни активності у реакції виділення кисню у 1 М КОН: нанокуби з домінуючою гранню $\{001\}$ забезпечують перенапругу (η) = 440 мВ за $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ і нахил Тафеля 124 мВ/дек, нанорізані октаедри ($\{001\} + \{111\}$) – $\eta = 410 \text{ мВ}$ і $78 \text{ мВ} \cdot \text{дек}^{-1}$, тоді як нанополіедри з нетиповою високоіндексною гранню $\{112\}$ ($\text{Co}_3\text{O}_4\text{-НЧ/N-вГО}$) досягають $\eta = 380 \text{ мВ}$ та 62 мВ/дек [24]. ФРС-аналіз цієї серії підтверджує, що активність корелює з поверхневим співвідношенням $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$, що узгоджується з гіпотезою про вирішальну роль октаедрично координованих Co^{3+} центрів у адсорбції та активації кисневмісних інтермедіатів. Це показовий приклад того, як інженерія поверхневих центрів без зміни хімічного складу підвищує OER-активність на десятки мілівольт.

Іншою перспективною стратегією є введення другого металу та формування бінарних Со-вмісних оксидів. Спираючись на вулканоподібну залежність активності від міцності зв'язку М–ОН, у роботі [25] цілеспрямовано синтезовано аморфний кобальт-ванадієвий оксид $\alpha\text{-CoVO}_x$ гідротермальним методом із додаванням тринатрієвого цитрату. Оптимальний склад $\alpha\text{-Co}_{0,75}\text{V}_{0,25}\text{O}_x$ ($\text{Co}:\text{V} = 3:1$) на скловуглецевому електроді забезпечує $\eta_{10} = 347 \text{ мВ}$ і нахил Тафеля $51 \text{ мВ} \cdot \text{дек}^{-1}$ у 1 М КОН. Згідно з ФРС, у структурі присутні Co^{2+} (Со $2p_{3/2}$ при 781,1 еВ) та V^{4+} (V $2p_{3/2}$ при 516,5 еВ); матеріал аморфний, що корелює зі збільшенням числа доступних дефектних центрів. У контексті інших V-вмісних систем матеріал перевершує кристалічні аналоги $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_7$ ($\eta = 340 \text{ мВ}$), $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (359 мВ). Стабільність а-

CoVO_x/НП (НФ – нікелева піна) при гальваностатичній поляризації 10 мА·см⁻² впродовж 15 год супроводжується зростанням потенціалу лише на ~30 мВ.

Окремим напрямом є Со-вмісні гібриди з вуглецевими нанотрубками, у яких вуглецевий носій виконує не лише роль електропровідної матриці, а й впливає на диспергування, доступність і стабілізацію активної кобальтової фази. Зокрема, для гібриду кобальт-карбонат-гідроксид-гідрату, закріпленого на вуглецевих нанотрубках (ССНН/ВНТ), у 1 М КОН було показано перенапругу 285 мВ при 10 мА·см⁻², нахил Тафеля 51 мВ/дек і високу стабільність під час тривалого електролізу води; при цьому окремо взяті ВНТ або ССНН не демонстрували порівнянної активності, що підкреслює синергію між кобальтовою фазою та нанотрубковим носієм [26]. Подібний ефект описано і для каталізатора Со₃О₄, закріпленого на нітроген-вмісних ВНТ (N-ВНТ), у 1 М КОН потенціал початку реакції близько 1,37 відносно ОВЕ, перенапруга лише 200 мВ при 10 мА·см². Автори пов'язують покращення кінетики з вищим вмістом азоту та ефективнішим перенесенням заряду в структурі N-ВНТ [27]. Також окремо було підтверджено, що введення ВНТ компенсує низьку електронну провідність Со₃О₄ та прискорює перенос заряду, а в поєднанні з мезопористою поліедричною структурою - забезпечує підвищену кількість доступних активних центрів реакції виділення кисню [28].

Окремо варто згадати клас Со-халькогенідів як споріднений напрям, у якому заміна кисню сіркою в координаційній сфері кобальту знижує вільну енергію лімітуючої стадії ОН* → О* і зменшує перенапругу реакції виділення кисню (наприклад, перехід від нанодротів Со₃О₄ до Со₃С₄ знижує η з 371 мВ до 283 мВ у 1 М КОН) [29]. Однак сульфідні похідні виходять за межі предмета цієї роботи, тому далі зосереджуємося на оксидних та оксогідроксидних формах кобальту.

1.3.4. Бориди перехідних металів як електрокаталізатори

Металеві бориди є окремим класом матеріалів з унікальною електронною структурою, що поєднує метал-металоїдні (М–В) та бор-борні (В–В) ковалентні

зв'язки. Така будова зумовлює високу електропровідність, механічну стабільність і хімічну стійкість, що є важливими характеристиками для електрокаталітичних застосувань.

Нанорозмірні бори́ди демонструють розширені можливості регулювання складу, стехіометрії та морфології, що дозволяє керувати густиною активних центрів та електронною густиною на поверхні [30]. Особливу увагу приділяють аморфним бори́дам, оскільки їхня структурна неупорядкованість створює велику кількість координаційно ненасичених активних центрів, що сприяє каталізу [31].

1.3.5. Біфункціональні каталізатори для реакцій відновлення та виділення кисню

Для електрохімічних систем, що працюють у режимах заряд/розряд і потребують перебігу як реакції відновлення кисню, так і реакції виділення кисню на одному електроді, розробка біфункціональних електрокаталізаторів становить окремий напрям досліджень. Ключова складність полягає в тому, що оптимальні поверхневі характеристики для двох реакцій не збігаються і в окремих випадках можуть бути суперечливими. Для реакції відновлення кисню критичним є контроль енергій адсорбції кисневмісних інтермедіатів та забезпечення селективного $4e^-$ шляху відновлення O_2 , тоді як реакція виділення кисню потребує стабільності за високих анодних потенціалів, здатності матеріалу переходити у високоокиснені стани та ефективно формувати O–O зв'язок. У зв'язку з цим біфункціональні системи зазвичай реалізуються у вигляді компромісних матеріалів або багатофазних гетероструктур, у яких окремі компоненти функціонально “спеціалізуються” на різних півреакціях [32].

1.3.6. Актуальні проблеми

Незважаючи на суттєвий прогрес у створенні електрокаталізаторів у лужному середовищі, питання, пов'язані з природою активної фази, стабільністю матеріалів

за робочих умов і коректною інтерпретацією електрохімічних характеристик, дотепер залишаються предметом активного пошуку. Для безплатинових систем ці проблеми мають особливе значення, оскільки їх електрокаталітична поведінка часто визначається не лише вихідним складом і структурою, а й змінами, що відбуваються на поверхні каталізатора під час поляризації [33, 34].

Не менш важливою проблемою є компроміс між високою активністю та довготривалою стабільністю каталізатора. Підвищення активності в реакції виділення кисню часто досягається за рахунок створення дефектних або метастабільних структур, однак саме такі стани можуть бути більш чутливими до фазових перетворень, часткового розчинення та деградації поверхні. Унаслідок цього матеріал, який демонструє низьку перенапругу на початкових стадіях тестування, не завжди зберігає свої характеристики під час тривалої роботи [34, 35]. Окрему методичну складність становить вплив домішок електроліту, насамперед йонів Fe, на вимірювану активність Co- і Ni-вмісних каталізаторів у лужному середовищі. Навіть слідові кількості заліза можуть змінювати склад поверхневого шару і суттєво впливати на спостережувані електрохімічні параметри. У зв'язку з цим результати, отримані в різних роботах, не завжди можна безпосередньо порівнювати, що підкреслює необхідність жорсткішого контролю чистоти електроліту та уніфікації умов тестування [36].

Однією з важливих проблем кобальтовмісних каталізаторів у лужному середовищі є встановлення справжньої каталітично активної фази. У багатьох випадках вихідний матеріал у процесі електрохімічної роботи зазнає поверхневої реконструкції з утворенням оксидних або оксигідроксидних шарів, які фактично і визначають каталітичну активність. Це вимагає вивчення залежностей типу «склад – структура – активність», що і буде досліджено в даній роботі.

РОЗДІЛ 2

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1. Матеріали та реагенти, використані для експерименту

Для синтезу було використано такі реагенти:

- Кобальт (II) хлорид гексагідрат ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (98%, ThermoFisher Scientific)
- Борогідрид натрію (NaBH_4) (98%, ThermoFisher Scientific)
- Азот-доповані вуглецеві нанотрубки (N-BHT) (Graphitic, NG01SC0808)
- Вуглець Vulcan XC-72R (FuelCell Store)
- Натрій гідроксид NaOH (Penta, х.ч.)
- Калій гідроксид KOH (Penta, х.ч.)
- Ізопропиловий спирт (98%, Penta, х.ч.)
- 5% водно-спиртова дисперсія перфторсульфокислотного іономеру Nafion D-521 (FuelCell Store).

2.2. Методика синтезу кобальтових наночастинок

Кобальтові наночастинок синтезували методом хімічного відновлення у водному середовищі. У колбу об'ємом 50 мл, оснащену магнітною мішалкою та газовим вводом, вносили 40 мл дистильованої води та розчинили 0,2 г кобальт(II) хлорид гексагідрат (0,85 ммоль). Розчин дегазували протягом 20 хв у потоці аргону при постійному перемішуванні. Після цього у колбу додавали 10 мл 0,2 М розчину NaOH .

Окремо готували свіжий охолоджений (0–5 °C) розчин борогідриду натрію, змішуванням 0,2 г NaBH_4 та 10 мл дистильованої води. Отриманий розчин додавали до реакційної суміші крапельно протягом 10 хвилин при інтенсивному перемішуванні. Молярне співвідношення $\text{Co}^{2+} : \text{NaBH}_4$ становило 1:6.

Додавання супроводжувалося інтенсивним виділенням водню та зміною кольору розчину з рожевого на чорний, що свідчило про утворення металевого кобальту. Після завершення додавання NaBH_4 суміш перемішували ще годину при кімнатній температурі в атмосфері аргону. Синтез перебігав за схемою:



Отриману суспензію переносили в 50 мл центрифужні пробірки та центрифугували на центрифугу Eppendorf 5804 протягом 8 хв при 11000 об/хв. Після центрифугування надосадову рідину декантували, а до осаду додавали дистильовану воду до 50 мл. Процедуру промивання та центрифугування повторювали 5 разів до досягнення нейтрального значення рН. Після останнього промивання зразок висушували протягом ночі у вакуумній шафі. Після висушування зразок подрібнювали в агатовій ступці в інертній атмосфері аргону. Отриманий порошок зберігали в герметичних контейнерах під аргонем для запобігання окисненню перед подальшими дослідженнями.

2.3. Синтез кобальтових каталізаторів на вуглецевих нанотрубках та вуглеці

Синтез кобальтових каталізаторів, нанесених на вуглецеві носії, відбувався за подібною методикою, описаною вище. Після розчинення $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ до реакційної суміші додавали розраховану кількість нітрогенвмісних вуглецевих нанотрубок (N-VHT) або вуглецю Vulcan XC-72R (C). Отриману суспензію диспергували в ультразвуковій ванні протягом 15 хвилин для розподілу прекурсору на поверхні носія. Подальші стадії синтезу (додавання відновника, перемішування, відмивання та сушіння) проводили відповідно до описаної вище процедури.

Всього було синтезовано 6 зразків: каталізатор на основі Co, серію зразків Co на нітрогенвмісних вуглецевих нанотрубках (Co/N-VHT) з різним вмістом кобальту, та кобальт на вуглеці.

2.4. Морфологія та елементний аналіз каталізаторів за даними методу скануючої електронної мікроскопії та енергодисперсійного рентгенівського аналізу

Морфологію поверхні синтезованих каталізаторів, їх елементний склад та вміст кобальту на вуглецевих носіях досліджували методом сканувальної електронної мікроскопії з енергодисперсійним рентгенівським аналізом (SEM-ЕДА). Дослідження проводили з використанням сканувального електронного мікроскопа Tescan MIRA 3, оснащеного ЕДА-детектором Bruker XFlash 6|10. SEM вимірювання виконували при прискорювальній напрузі 30 кеВ.

2.5. Просвічувальна електронна мікроскопія

Морфологію каталізаторів досліджували методом просвічувальної електронної мікроскопії (ПЕМ) з використанням мікроскопа JEOL NEOARM 200 при прискорювальній напрузі 200 кВ. Зразки готували шляхом нанесення краплі дисперсії каталізатора в ізопропіловому спирті на мідну сітку з розміром 300 mesh, покриту плівкою аморфного вуглецю (Agar Scientific).

2.6. Фотоелектронна спектроскопія

Хімічний склад поверхні наночастинок визначали методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС). Зразки у вигляді порошків фіксували на вуглецевій стрічці, а зразки після електрохімічної активації вимірювали безпосередньо на скловуглецевому електроді. Усі зразки закріплювали на тримачі з нержавіючої сталі. Аналіз проводили у камері надвисокого вакууму, оснащений напівсферичним аналізатором SPECS Phoibos 150 та джерелом рентгенівського випромінювання Mg K α (1253,6 еВ). Отримані дані обробляли за допомогою програмного забезпечення KolXPD, а спектри ФЕС калібрували за сигналом C 1s (284,8 еВ). Апроксимацію спектрів здійснювали з використанням лінійного фону та функції Войгта.

2.7. Дослідження електрокаталітичних властивостей кобальтових каталізаторів методом ротуючого кільцево-дискового електрода

Електрокаталітичні властивості синтезованих каталізаторів досліджували методом ротуючого кільцево-дискового електрода (РКДЕ) в 0,1 М розчині КОН. Вимірювання проводили в триелектродній тefлоновій електрохімічній комірці із використанням потенціостата BioLogic SP-300 (BioLogic) у поєднанні з ротатором електрода (Pine Research). Як робочий електрод використовували скловуглецевий диск (площа поверхні 0,19625 см²), як референсний електрод - Hg/HgO, як допоміжний електрод - платиновий дріт. Усі потенціали в подальшому перераховували відносно оборотного водневого електрода (ОВЕ). Швидкість обертання електрода контролювали за допомогою ротатора.

2.7.1. Методика приготування каталітичних чорнил

Для нанесення досліджуваних каталізаторів на поверхню електрода попередньо готували каталітичну суспензію (чорнило). Для цього 5 мг каталізатора диспергували в суміші 750 мкл дистилбованої води, 250 мкл ізопропілового спирту та 60 мкл (для зразків Co₂₃/N-BHT, Pt/C, PtRu/C, Co₃₀/C – 120 мкл) 5% дисперсії Нафіону D-521. Отриману суспензію обробляли в ультразвуковій ванні щонайменше 30 хв до досягнення однорідної дисперсії. Нафіон у складі суспензії виконував функцію зв'язувального компонента та іонпровідної фази, та забезпечував адгезію каталізатора на поверхні електрода.

2.7.2. Вимірювання активності каталізаторів в реакції відновлення кисню

Електрокаталітичну активність каталізаторів у реакціях відновлення кисню досліджували методами циклічної вольтамперометрії (ЦВ) та лінійної вольтамперометрії (ЛВ) із використанням системи ротуючого кільцево-дискового

електрода (РКДЕ). Така конфігурація дозволяє одночасно реєструвати струми на дисковому електроді та платиновому кільці, що забезпечує додаткову інформацію щодо механізму реакції та утворення проміжних продуктів. Протокол дослідження складався з трьох послідовних етапів:

Активация поверхні та реєстрація фонового відгуку. Перед основними вимірюваннями поверхню каталізатора активували методом циклічної вольтамперометрії в атмосфері азоту. Розгортку потенціалу проводили у діапазоні 0,05–1,0 В відносно оборотного водневого електрода (ОВЕ) зі швидкістю 100 мВ/с протягом 20 циклів (двома серіями по 10 циклів). Активация забезпечувала видалення з поверхні адсорбованих частинок та поверхневих оксидів і стабілізацію електрохімічного відгуку зразка. Безпосередньо після активації у тій же атмосфері та діапазоні потенціалів реєстрували характеристичні ЦВ-криві за нижчих швидкостей розгортки — 50, 10 та 5 мВ/с (по 2 цикли при кожній швидкості). Ці криві використовували як фоновий сигнал при подальшій обробці поляризаційних кривих реакції відновлення кисню та як індивідуальний електрохімічний «відбиток» каталізатора.

Визначення омичного опору комірки. Омичний опір електрохімічної комірки встановлювали методом потенціостатичної електрохімічної імпедансної спектроскопії (EIS) в атмосфері кисню за швидкості обертання робочого електрода 1600 об/хв. Спектри реєстрували при шести фіксованих потенціалах – 0,9; 0,85; 0,80; 0,75; 0,7 та 0,6 В відн. ОВЕ - у частотному діапазоні 10 кГц – 100 мГц з 25 точками на декаду частот (по одному циклу при кожному потенціалі).

Реєстрація поляризаційних кривих реакції відновлення кисню та детекція пероксиду водню. Каталітичну активність у реакції відновлення кисню досліджували методом лінійної вольтамперометрії в атмосфері кисню. Розгортку потенціалу на дисковому електроді здійснювали у діапазоні 0,05–1,0 В відносно оборотного водневого електрода зі швидкістю 10 мВ/с при семи швидкостях обертання електрода: 250, 400, 600, 900, 1250, 1600 та 2500 об/хв. Одночасно з

реєстрацією поляризаційної кривої на диску потенціал платиного кільця підтримували постійним на рівні 1,2 В відн. ОВЕ - за такого потенціалу пероксидні інтермедіати реакції (гідропероксид-іони HO_2^-), що утворюються на диску та виносяться до кільця обертанням електрода, ефективно окиснюються. За співвідношенням струмів кільця та диска з урахуванням коефіцієнта збору 0,22 розраховували кількість перенесених у реакції електронів n та вихід пероксиду водню — основні характеристики селективності каталізатора щодо 4-електронного шляху перебігу реакції відновлення кисню.

Кількість електронів, які передаються в реакції відновлення кисню:

$$n = 4I_d / (I_d + \frac{I_r}{N})$$

Вихід пероксиду водню:

$$\text{H}_2\text{O}_2 (\%) = 200 \frac{I_r}{N} / (I_d + \frac{I_r}{N}),$$

де I_d — струм на диску,

I_r — струм на кільці,

N — коефіцієнт збору ($N=0,22$).

Для оцінювання активності в реакції відновлення кисню аналізували потенціал напівхвилі ($E_{1/2}$) (Рис.2.1.), який характеризує кінетику реакції та визначається як потенціал, при якому густина струму досягає половини граничного дифузійного значення, що дозволяє порівнювати активність різних каталізаторів за однакових умов [37] та густину струму при фіксованому потенціалі 0,05 В.

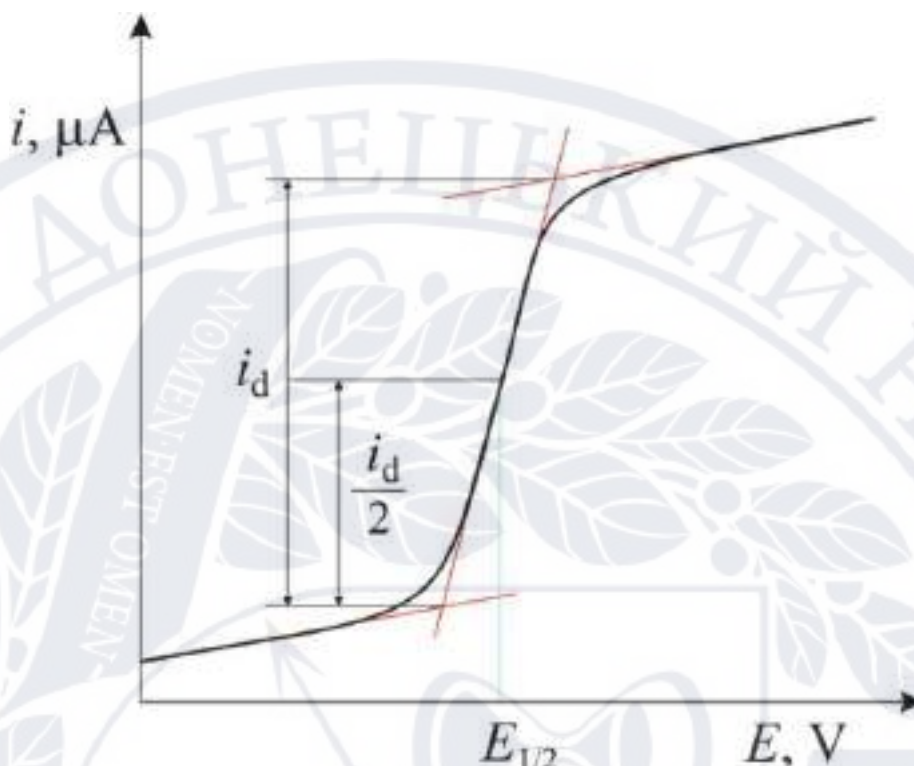


Рис.2.1. Визначення потенціалу напівхвилі.

Масова активність була розрахована за формулою:

$$MA = j \text{ A/m},$$

де j — густина струму ($\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$),

A — геометрична площа електрода (cm^2)

m — маса каталізатора (г).

Прискорене стрес-тестування. На прикладі зразка $\text{Co}_43/\text{N-BHT}$ було досліджено стабільність кобальтовмісних каталізаторів в реакції відновлення кисню. Після первинної реєстрації поляризаційних кривих реакції відновлення кисню та детекції пероксиду водню зразок піддавали циклічному навантаженню методом циклічної вольтамперометрії. Один етап стрес-тестування включав 1000 циклів ЦВ, після чого повторно реєстрували поляризаційні криві реакції відновлення кисню та проводили детекцію пероксиду водню. Такий цикл повторювали 10 разів, тобто загальна тривалість прискореного стрес-тестування становила 10000 циклів.

2.7.3. Вимірювання активності каталізаторів в реакції виділення кисню

Каталітичну активність зразків у реакції виділення кисню досліджували за тією самою методикою та з тим самим послідовним протоколом, що й у випадку реакції відновлення кисню: активація поверхні в атмосфері азоту, реєстрація фонового ЦВ-відгуку та визначення омичного опору комірки методом імпедансної спектроскопії. Електролітом слугував 0,1 М КОН.

Відмінності стосувались лише етапу реєстрації поляризаційних кривих. Розгортку потенціалу на дисковому електроді в атмосфері кисню здійснювали у діапазоні 1,133–1,967 відн. ОВБ - тобто в анодній області, в якій відбувається реакція виділення кисню - за швидкості розгортки 10 мВ/с і тих самих швидкостей обертання робочого електрода, що й при дослідженні реакції відновлення кисню. На відміну від методики для реакції відновлення кисню, реєстрацію струму на платиновому кільці у цьому випадку не проводили, оскільки в анодних умовах виділення кисню утворення пероксидних інтермедіатів не передбачається.

Для оцінювання активності в реакції відновлення кисню аналізували потенціал при густині струму 10 мА/см² та густину струму при фіксованому потенціалі 1,967 В.

РОЗДІЛ 3

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

3.1 Морфологія кобальтових каталізаторів за даними СЕМ та ПЕМ

На рисунку 3.1. зображено СЕМ мікроснімки порошків кобальтових каталізаторів, що відображають морфологічні особливості досліджуваних зразків.

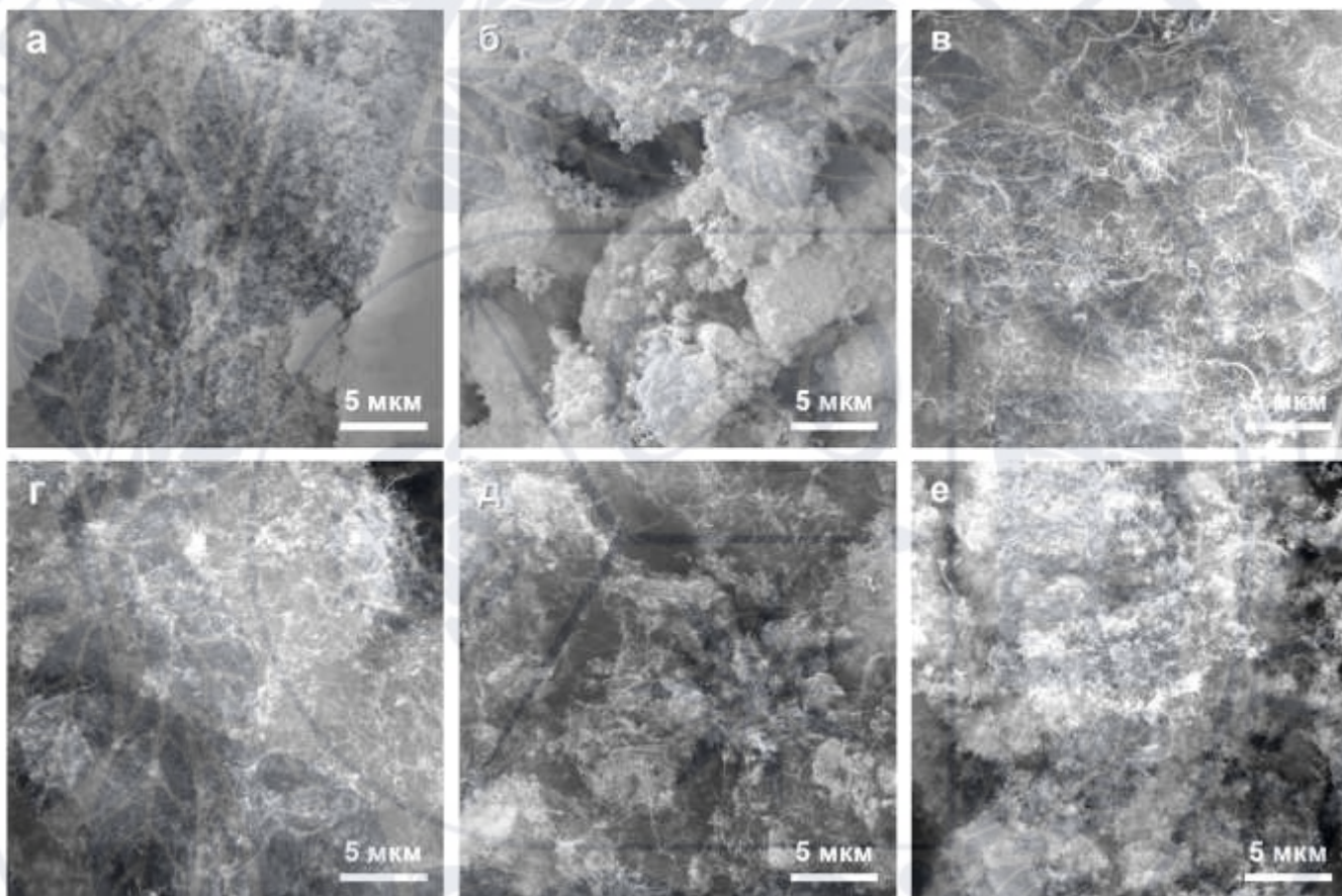


Рис. 3.1. СЕМ знімки каталізаторів а) Co, б) Co₃O₄, в) N-BHT, г) Co₁₅/N-BHT, д) Co₂₃/N-BHT, е) Co₄₅/N-BHT.

СЕМ зображення Co та Co₃O₄ (рис. 3.1. а,б) вказує на порошкоподібну структуру матеріалів. N-BHT (рис. 3.1. в) мають характерну морфологію нанотрубок, щільно розташованих у випадковій орієнтації та локальних переплетень.

СЕМ-зображення $\text{Co}_{15}/\text{N-BHT}$, $\text{Co}_{23}/\text{N-BHT}$, $\text{Co}_{45}/\text{N-BHT}$ (рис. 3.1 г, д, е) зафіксували відносно рівномірний розподіл кобальтових частинок, які мають яскравіший контраст на поверхні ВНТ.

На рис. 3.2 Зображено ПЕМ-мікроснімки кобальтвмісних каталізаторів.

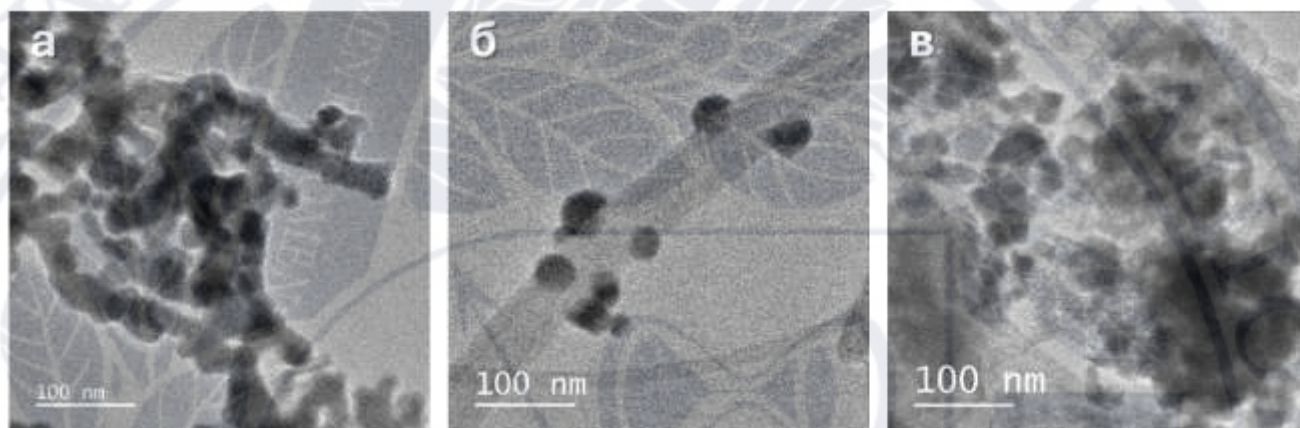


Рис. 3.2. ПЕМ мікрозображення частинок кобальтвмісних каталізаторів: а) Co , б) $\text{Co}_{15}/\text{N-BHT}$, в) $\text{Co}_{43}/\text{N-BHT}$.

Видно, що частинки в усіх зразках мають нанорозмірний характер з середнім розміром частинок приблизно 20 нм і відносно рівномірно розподілені по поверхні носія. Для зразка Co (рис. 3.2 а) видно окремі частинки з тенденцією до формування невеликих агломератів. У зразку $\text{Co}_{15}/\text{N-BHT}$ щільність частинок зростає, при цьому вони залишаються достатньо рівномірно розподіленими на поверхні нанотрубок. Для зразка $\text{Co}_{43}\text{N-BHT}$ характерною є більш виражена агрегація внаслідок їх часткового злиття при вищому вмісті кобальту.

3.2. Елементний склад каталізаторів за даними методу ЕДА

Елементний склад зразків кобальтових каталізаторів було визначено методом енергодисперсійного аналізу (ЕДА) (табл. 3.1). Отримані спектри підтверджують наявність основних елементів, характерних для синтезованих матеріалів (рис. 3.3).

Для зразка N-BHT характерна наявність переважно вуглецю (≈ 90 мас.%) та незначної кількості азоту і кисню, що відповідає природі азотвмісних вуглецевих нанотрубок. У спектрах зразків Co/N-BHT поряд із піками C, N та O з'являються інтенсивні піки кобальту, що свідчить про успішне нанесення металевої фази на поверхню носія.

Із збільшенням вмісту кобальту (від Co15/N-BHT до Co43/N-BHT) спостерігається закономірне зростання його масової частки (від ≈ 15 до ≈ 42 мас.%), що узгоджується з умовами синтезу. Одночасно відбувається зменшення відносного вмісту вуглецю, що пов'язано зі збільшенням частки металевої компоненти у зразках.

Для чистого Co характерна домінуюча частка кобальту (≈ 90 мас.%), тоді як для Co_3O_4 , окрім кобальту, фіксується значний вміст кисню, що відповідає складу оксидної фази.

Отримані результати ЕДА узгоджуються з даними СЕМ та підтверджують формування композитних матеріалів Co/N-BHT із контрольованим вмістом активної фази.

Таблиця 3.1. Елементний склад досліджуваних зразків згідно ЕДА

z	C, мас. %	N, мас. %	O, мас. %	Co, мас. %
Co	6	0	4	90
Co_3O_4	7	1	27	65
N-BHT	91	5	4	0
Co15/N-BHT	69	4	12	15
Co23/N-BHT	57	4	16	23
Co43/N-BHT	36	3	18	43

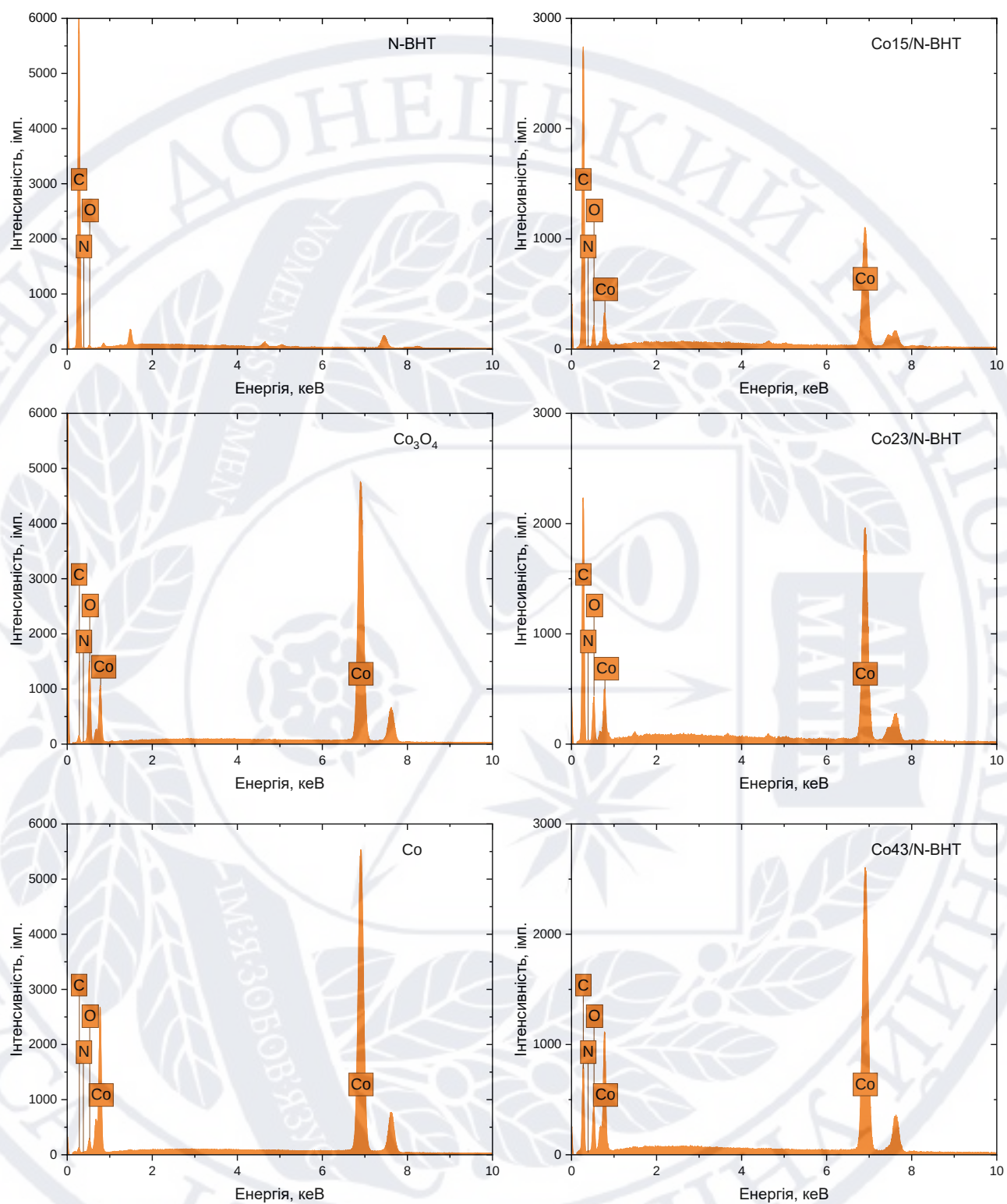


Рис. 3.3. Енергодисперсійні спектри досліджуваних зразків

3.3 Дослідження хімічного стану поверхні зразків методом РФЕС

Хімічний склад поверхні досліджуваних зразків визначали за допомогою РФЕС.

Аналіз C 1s спектрів. На рис. 3.4. зображено спектр C 1s нітрогенвмісних нанотрубок (N-BHT). Рисунок 3.5. наводить порівняльні спектри C 1s для досліджуваних кобальтових каталізаторів із деконволюцією піків. Додаток Б містить широкі спектри досліджуваних зразків.

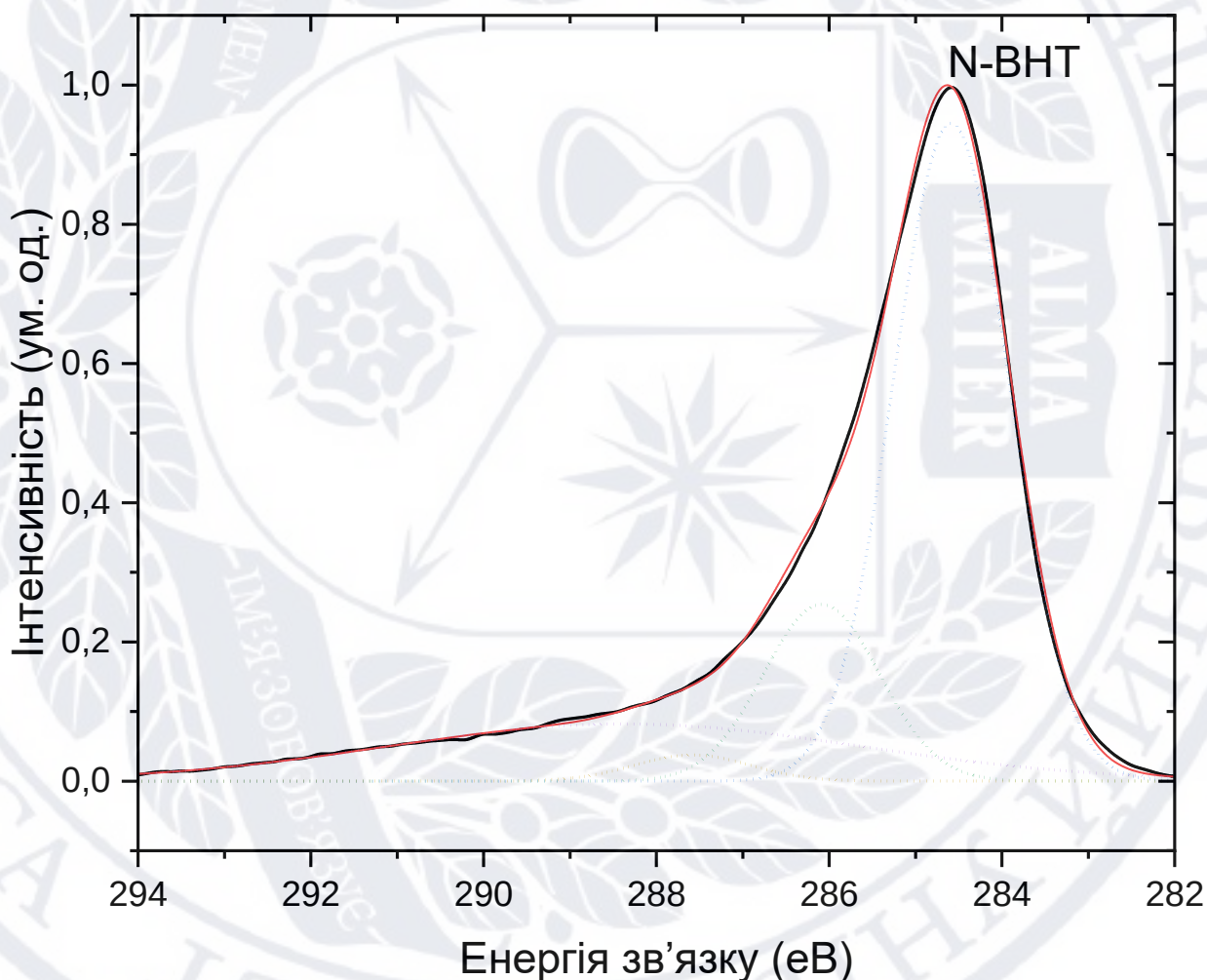


Рис. 3.4. Спектр C 1s N-BHT

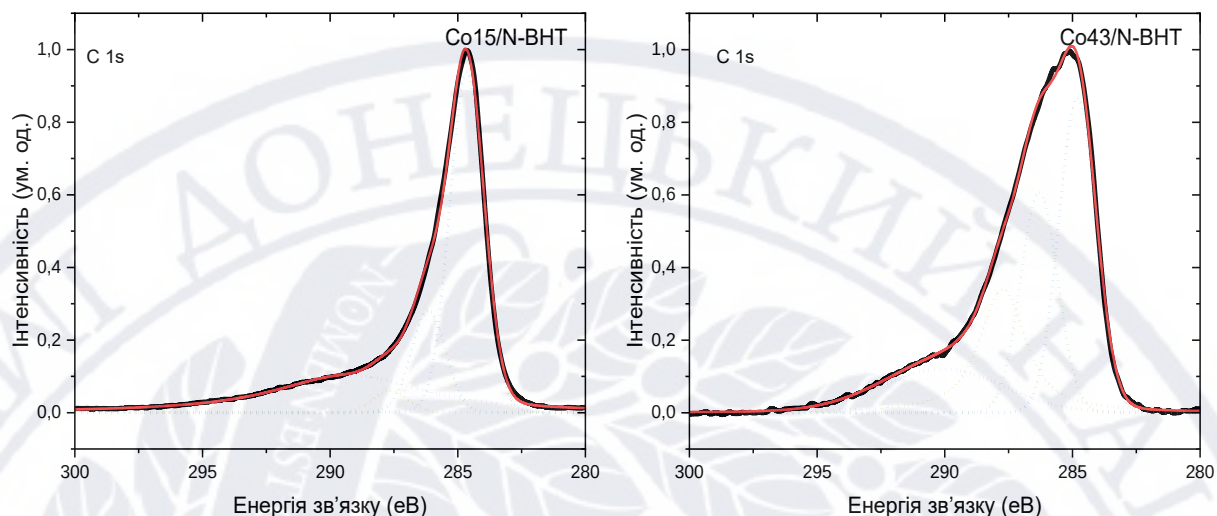


Рис. 3.5. Спектри C 1s зразків кобальтових каталізаторів з деконволюцією піків

Основний внесок у спектри C 1s у діапазоні $\sim 284,8$ eV пов'язаний зі зв'язками C-C/C=C, характерних для графітоподібної структури [38], в даному випадку вуглецевих нанотрубок.

Компоненти при вищих значеннях зв'язувальної енергії (~ 286 - 289 eV) відносяться до C-N-зв'язків та оксигенвмісних функціональних груп (C-O, C=O, O-C=O) та π - π^* -переходів на поверхні нанотрубок [39].

Для зразків Co/N-BHT спостерігається зростання інтенсивності компонентів, що відповідають оксигенвмісним групам, що може бути пов'язано з окисненням поверхні нанотрубок в процесі синтезу кобальтвмісного каталізатора. Ознак утворення зв'язків Co-O-C не виявлено. Це узгоджується з даними ПЕМ, які свідчать про формування окремих (індивідуальних) металевих наночастинок без ознак утворення комплексних структур. Додатковим підтвердженням є електрохімічні характеристики: отримані вольтамперні криві мають типовий вигляд для металевого кобальту, а не для координаційних кобальтвмісних сполук.

Аналіз Co 2p спектрів.

На рисунку 3.6 представлено порівняльні спектри Co 2p досліджуваних зразків. У всіх випадках спостерігається характерний дублет Co 2p_{3/2} (~780 eV) та Co 2p_{1/2} (~795 eV), що відповідає фотоелектронним переходам кобальту [40].

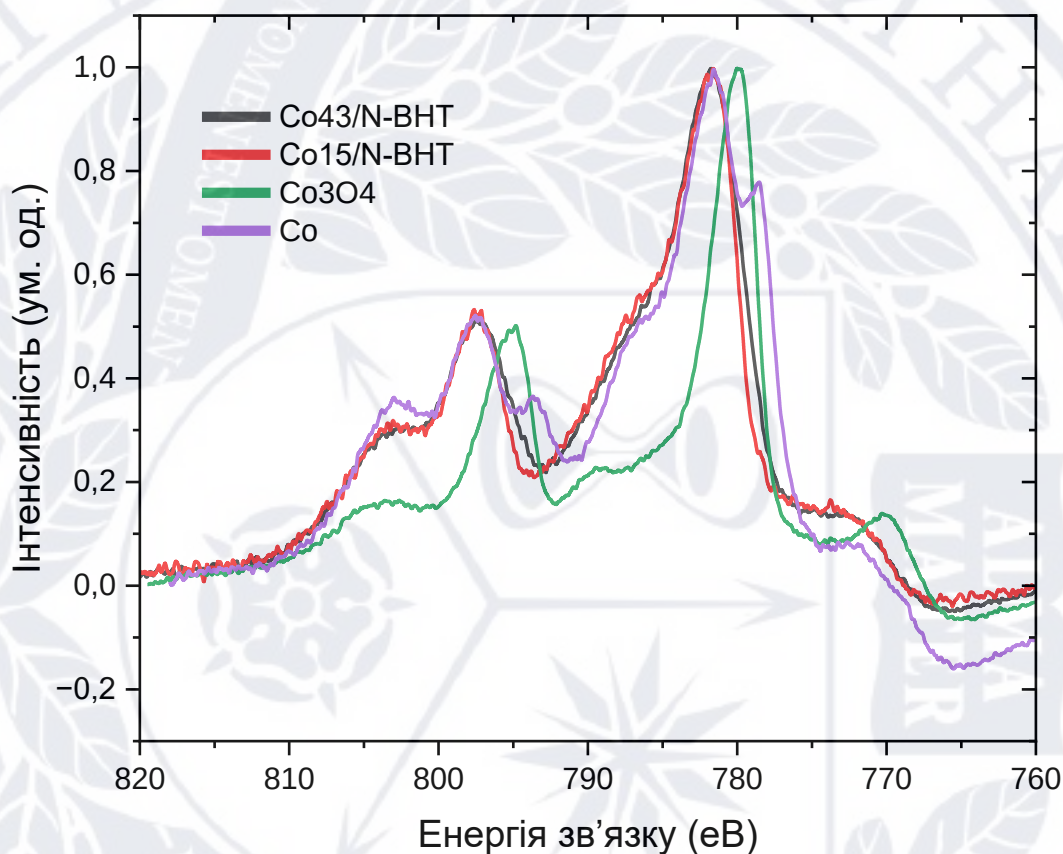


Рис. 3.6. Спектри Co 2p зразків кобальтових каталізаторів

У спектрі металевого Co (рис. 3.6, фіолетова крива) спостерігається виражений компонент при ~779 eV, характерний для відновленого стану кобальту (Co⁰) [40]. Водночас присутність сателітних особливостей вказує на часткове окиснення поверхні, що є типовим для металевого кобальту при контакті з повітрям.

Для зразка Co₃O₄ спектр (рис. 3.6, зелена крива) характеризується наявністю супутніх сателітних піків у діапазоні ~786–790 eV, що є типовим для оксидів кобальту та свідчить про присутність окиснених форм кобальту [41]. При цьому

форма основного компоненту є відносно вузькою, що може бути пов'язано з більш однорідним хімічним станом кобальту у зразку.

Для композитних зразків Co/N-BHT спектри (рис. 3.6, чорні та червоні криві) мають подібний характер до металевого Co, відсутній або суттєво зменшений внесок компонента при ~ 779 eV, характерного для відновленого стану, пов'язаного з частковою оксидацією металу на поверхні.

Аналіз N 2p спектрів.

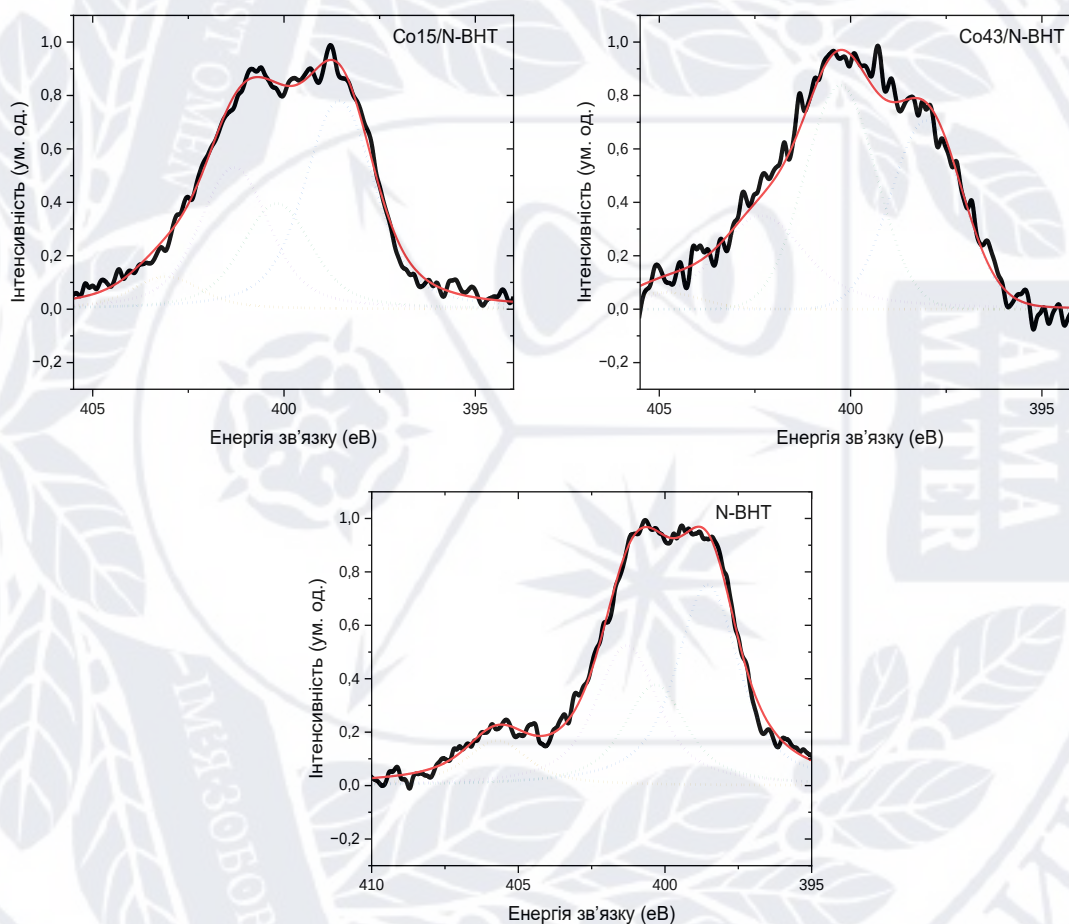


Рис.3.7 Спектри Co 2p досліджуваних зразків

На рисунку 3.7 наведено спектри N 2p для зразків на основі нітрогенвмісних вуглецевих нанотрубок. Спектри були деконволюційовані на декілька компонентів, що відповідають різним хімічним станам азоту.

Компонент при $\sim 398 - 399$ eV відноситься до піридинового азоту, який локалізується на краях графенових площин. Пік у діапазоні ~ 400 eV пов'язаний із пірольним азотом, вбудованим у п'ятичленні цикли вуглецевої структури [39].

Компонент при ~ 401 eV відповідає графітному азоту, який заміщує атоми вуглецю в графітоподібній структурі та впливає на електронні властивості матеріалу. Наявність слабких компонентів при вищих значеннях зв'язувальної енергії ($\sim 403-405$ eV) може бути пов'язана з окисненими формами азоту [42].

Варто зазначити, що для зразка Co₄₃/N-BHT спостерігається перерозподіл інтенсивностей окремих компонентів порівняно з іншими зразками. Це може свідчити про часткове «маскування» нітрогену пірольного типу наночасточками кобальту внаслідок їх переважної нуклеації на цих центрах при більшому вмісті кобальту.

3.4. Електрокаталітична активність кобальтових каталізаторів в реакції виділення кисню

Електрокаталітичну активність кобальтовмісних каталізаторів у реакції виділення кисню досліджували в 0,1 М розчині КОН із використанням методів лінійної вольтамперометрії (ЛВ) та потенціостатичної електрохімічної імпедансної спектроскопії (EIC).

Перед проведенням основних вимірювань електроди піддавали попередній електрохімічній обробці методом циклічної вольтамперометрії в атмосфері азоту з метою активації поверхні (рис. 3.8).

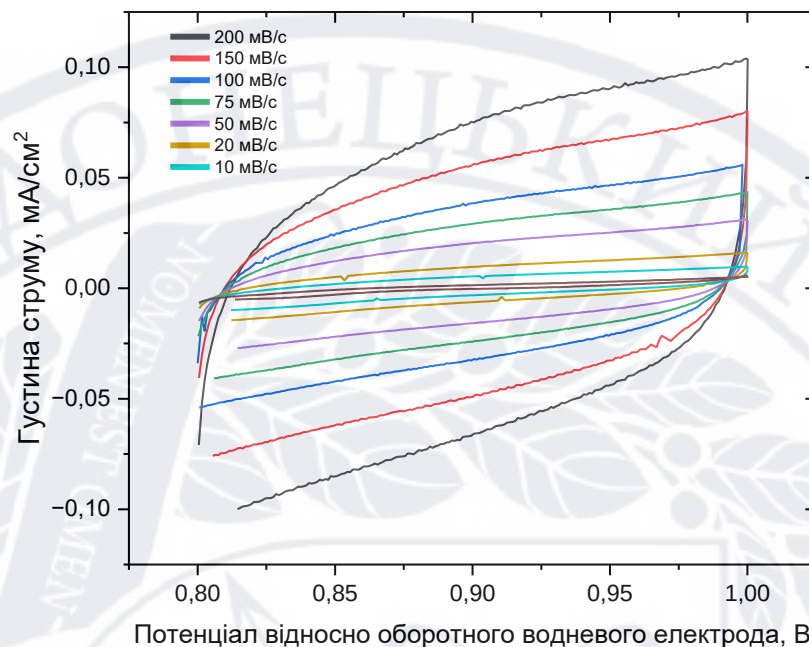


Рис. 3.8. Циклічна вольтамперограма зразка Co43/N-BHT в атмосфері нітрогену

Після активації проводили ЕІС для визначення омичного опору комірки та характеристик переносу заряду (рис. 3.9).

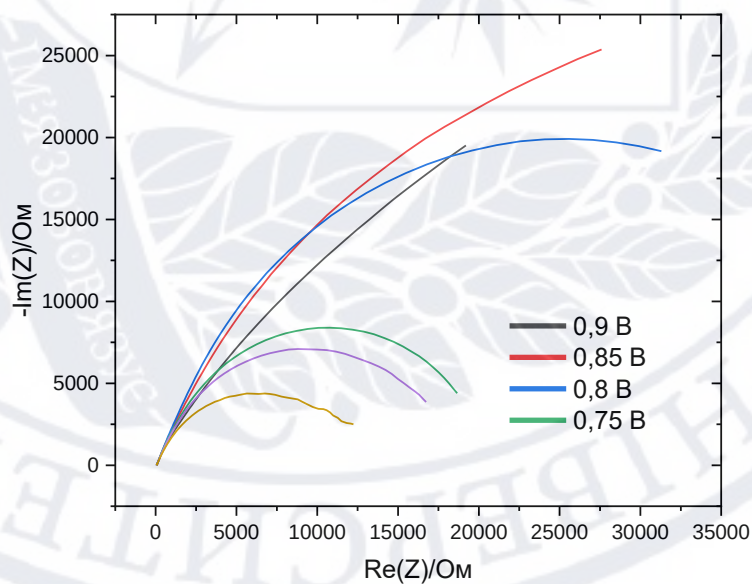


Рис. 3.9. Діаграма Найквіста для зразка Co

Як видно з рис. 3.9, високочастотний опір 3-електродної комірки становить приблизно 20 мОм, що відповідає омичному внеску електроліту та контактів. Зі зростанням прикладеного потенціалу спостерігається збільшення радіуса напівкола, що відповідає зростанню опору переносу заряду. Подібна тенденція характерна для всіх досліджуваних зразків і може бути пов'язана зі зміною механізму реакції або накопиченням проміжних адсорбованих частинок на поверхні.

3.5. Електрокаталітична активність кобальтових каталізаторів в реакції виділення кисню

На рис. 3.10 представлено поляризаційну криву для зразка металевого кобальту в реакції виділення кисню при різних швидкостях обертання диску.

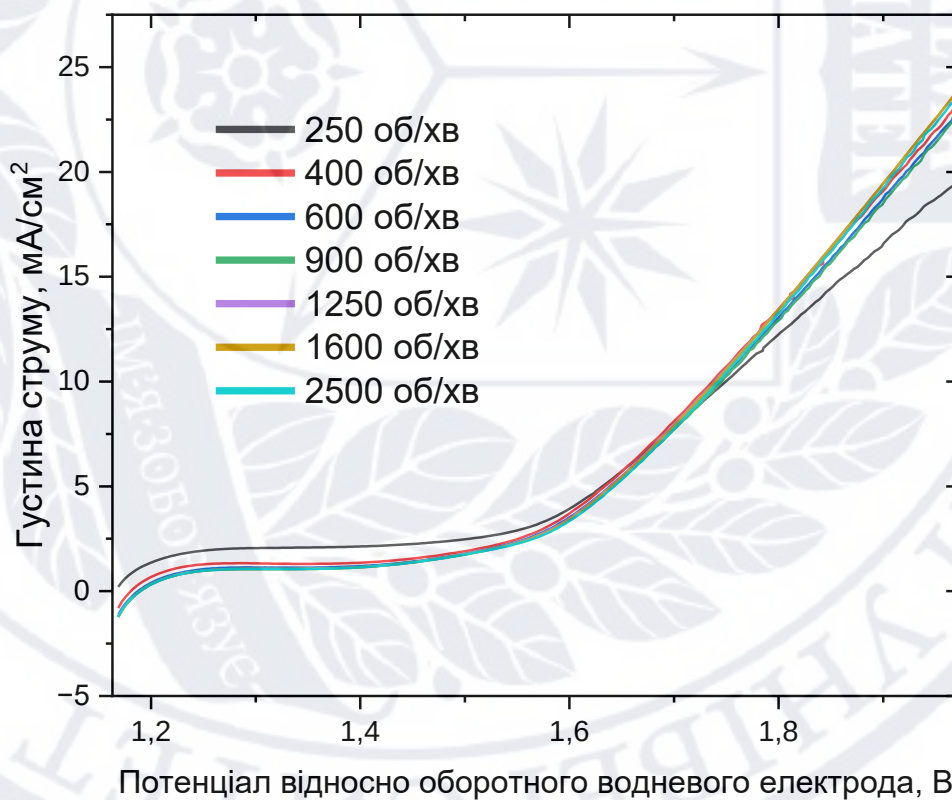


Рис. 3.10. Поліаризаційні криві зразку Со у реакції виділення кисню при різних швидкостях обертання диску

Для порівняння електрокаталітичної активності досліджуваних зразків використали дані, отримані методом лінійної вольтамперометрії за швидкості розгортки потенціалу 10 мВ/с і швидкості обертання електрода 1600 об/хв, без застосування iR -компенсації (рис. 3.11). Таблиця 3.2 показує основні електрохімічні параметри каталізаторів в реакції виділення кисню.

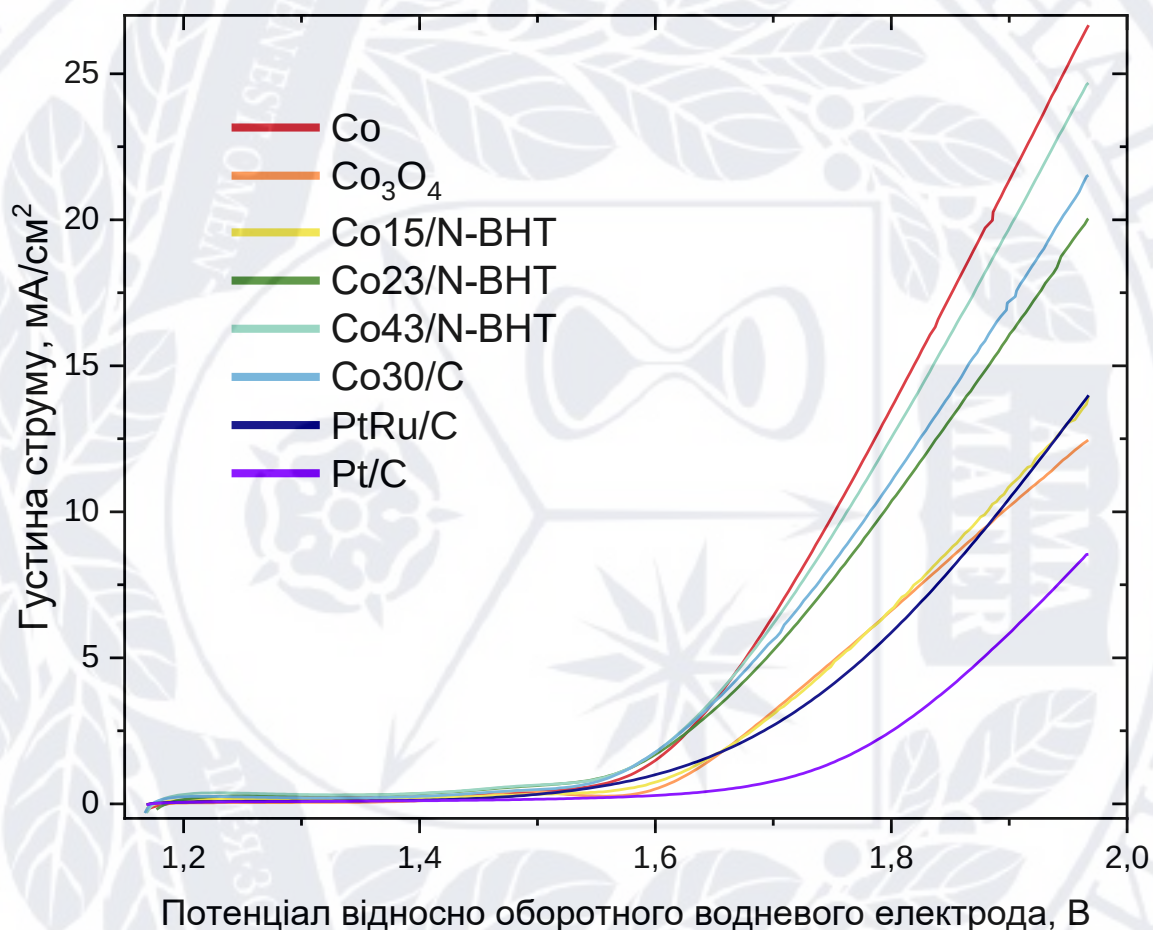


Рис. 3.11. Графік поляризаційних кривих одержаних зразків за умов реакції виділення кисню.

Таблиця 3.2. Параметри кобальтвмісних каталізаторів в реакції виділення кисню

Зразок	Перенапруга (η) (В)	Густина струму (mA/cm^2) при 1,967 В	Маса металу на диску (мг)	Масова активність ($\text{mA}/\text{mg}_{\text{Co}}$)
Co	0,51	23,65	0,0680	348
Co ₃ O ₄	0,67	12,46	0,0487	256
Co15/N-BHT	0,65	13,96	0,0115	1214
Co23/N-BHT	0,68	11,97	0,0164	730
Co43/N-BHT	0,53	24,69	0,0322	767
Co30/C	0,55	21,53	-	-
PtRu/C	0,66	13,99	-	-
Pt	-	8,55	0,0119	718

Отримані результати свідчать про суттєвий вплив вмісту кобальту та структури носія на електрокаталітичну активність у реакції виділення кисню. Каталізатор на основі наночасточок чистого кобальту продемонстрував найменшу перенапругу (η) — 0,51 В при 10 mA/cm^2 , що вказує на сприятливу кінетику реакції.

Порівняно високі характеристики продемонстрував Co43/N-BHT (43 мас.% Co), для якого перенапруга становила 0,53 В, а густина струму досягала приблизно 25 mA/cm^2 при потенціалі 1,97 В. Це свідчить про ефективне використання активної поверхні кобальту в даній системі в досліджуваній реакції.

Натомість зі зменшенням вмісту кобальту для зразків Co/N-BHT (від 43 до 15 мас.% Co) спостерігається систематичне зниження електрокаталітичної активності, що проявляється у зростанні перенапруги при 10 mA/cm^2 та зменшенні густини струму. Така тенденція підтверджує визначальну роль кількості доступних активних центрів у формуванні каталізаторних властивостей.

Комерційний каталізатор PtRu/C показав подібні характеристики до Co15/N-BHT ($\eta \approx 0,66$ В, ~ 14 mA/cm^2), що свідчить про співставний рівень їхньої активності

за даних умов. Однак він поступається більш активним каталізаторам, таким як Co, Co₂₃/N-BHT, Co₄₃/N-BHT та Co₃₀/C. Зразок Co₃₀/C також продемонстрував високу електрокаталітичну активність ($\eta \approx 0,55$ В), що свідчить про ефективність альтернативних вуглецевих носіїв для стабілізації та диспергування кобальту.

Літературні дані також підтверджують, що поєднання Со-вмісних фаз із вуглецевими носіями є ефективною стратегією зниження перенапруги реакції виділення кисню. Так, для гідрату карбонат-гідроксиду кобальту, закріпленого на вуглецевих нанотрубках (ГКГК/ВНТ) було зафіксовано перенапругу 0,30 В при 10 мА/см², тоді як для ГКГК без нанотрубкового носія вона становила 0,41 В [26]. Для Со₃О₄, нанесеного на нітроген-вмісний відновлений оксид графену, перенапруга досягала 0,31 В [43], а для Со₃О₄/ВНТ - близько 0,32 В [44]. Водночас наведені значення не слід безпосередньо порівнювати з результатами цієї роботи, оскільки вони були отримані за інших експериментальних умов.

Отримані результати дають підстави вважати, що збільшення вмісту кобальту покращує каталітичні характеристики, ймовірно, завдяки формуванню більшої кількості електрохімічно доступних активних центрів. Водночас використання нітрогенвмісних вуглецевих нанотрубок як носія забезпечує ефективне диспергування кобальтових частинок та покращення електронного транспорту, що позитивно впливає на кінетику реакції виділення кисню.

Для більш об'єктивного порівняння ефективності використання активного металу було розраховано масову активність каталізаторів (таблиця 3.1), що враховує кількість металу, нанесеного на електрод. Отримані значення свідчать про суттєві відмінності між досліджуваними системами.

Найвищу масову активність продемонстрував зразок Co₁₅/N-BHT (~1214 мА/мг), що значно перевищує показники інших каталізаторів, включаючи металевий Со (~348 мА/мг) та Со₃О₄ (~256 мА/мг). Високі значення масової активності також характерні для зразків Co₂₃/N-BHT (~730 мА/мг) та Co₄₃/N-BHT (~767 мА/мг), а також для платини (~718 мА/мг).

Отримані результати свідчать про те, що при зменшенні вмісту кобальту відбувається підвищення ефективності використання активного металу. Це може бути пов'язано з кращим диспергуванням кобальтових частинок на поверхні носія та більш високою часткою електрохімічно доступних активних центрів. Водночас при високому вмісті металу (наприклад, Co₄₃/N-BHT або чистий Co) спостерігається зниження масової активності, що зазвичай зумовлено агрегацією частинок і зменшенням їхньої питомої поверхні.

3.5. Електрокаталітична активність кобальтових каталізаторів в реакції відновлення кисню

Електрокаталітичні властивості досліджуваних каталізаторів у реакції відновлення кисню вивчали за аналогічних експериментальних умов із використанням методу обертового дискового електрода з кільцем. Додаткове використання платинового кільця дозволяло реєструвати струм, пов'язаний з окисненням пероксидних інтермедіатів, що утворюються під час перебігу реакції відновлення кисню. На рисунку 3.12 зображено поляризаційні криві, зареєстровані на диску з досліджуваними каталізаторами та на кільці. Основні електрохімічні параметри каталізаторів наведено в табл. 3.3, включаючи потенціал напівхвилі ($E_{1/2}$), струми на диску та кільці, масову активність, кількість електронів, що беруть участь у реакції (n), а також вихід пероксиду водню.

Отримані результати свідчать про суттєвий вплив складу та структури каталізаторів на їхню активність і селективність у реакції відновлення кисню.

Референсний зразок Pt/C, як і очікувалося, характеризується найбільш позитивним потенціалом напівхвилі ($E_{1/2} = 0,86$ В) та високою густиною струму, що відповідає високій каталітичній активності. Водночас низький струм на кільці свідчить про незначне утворення пероксидних проміжних продуктів і високу селективність до $4e^-$ шляху відновлення кисню.

Серед Со-вмісних каталізаторів найвищу активність продемонстрували Co15/N-BHT, Co23/N-BHT, які характеризуються більш позитивними значеннями $E_{1/2}$ (0,73 та 0,71 В відповідно) та високими густинами струму. Однак для цих зразків спостерігаються підвищені струми на кільці, що свідчить про значний внесок 2-електронного шляху реакції з утворенням H_2O_2 .

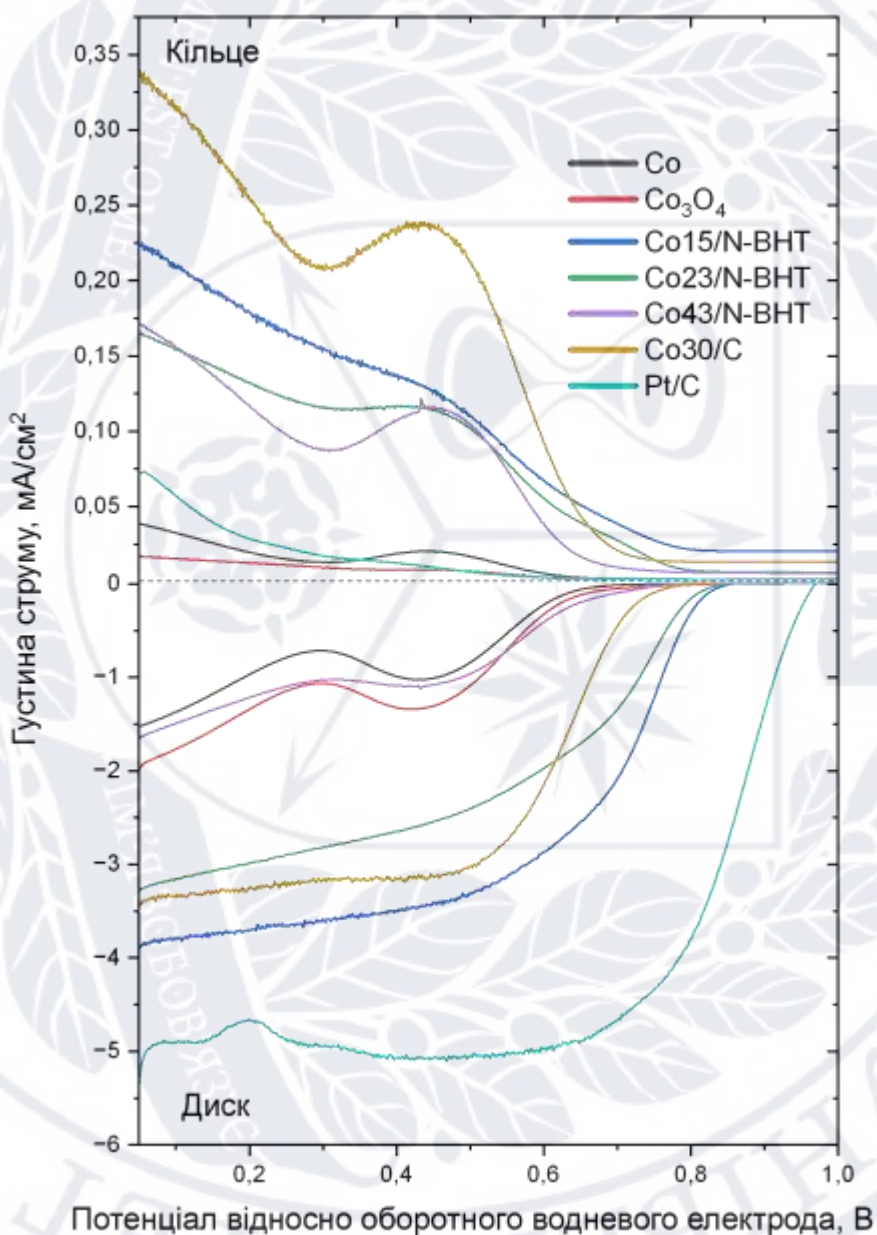


Рис. 3.12. Графік поляризаційних кривих одержаних зразків за умов реакції виділення кисню на диску та на кільці

Таблиця 3.3. Параметри кобальтвмісних каталізаторів в реакції відновлення кисню

z	Потенціал напівхвилі, $E_{1/2}$, В	Густина струму (мА/см ²) при 0,05 В на диску	Маса металу на диску (мг)	Масова активність (мА/мг _{Co})	Густина струму (мА/см ²) при 0,05 V на кільці	Число електронів, що беруть участь в реакції (e ⁻)	H ₂ O ₂ (%)
Co	0,54	1,53	0,0680	0,88	0,038	3,62	18,8
Co ₃ O ₄	0,54	1,99	0,0487	2,43	0,017	3,86	6,8
Co15/N-BHT	0,73	3,90	0,0115	221,90	0,224	3,17	41,6
Co23/N-BHT	0,71	3,28	0,0164	103,72	0,165	3,25	37,4
Co43/N-BHT	0,57	1,65	0,0322	6,10	0,172	2,71	64,4
Co30/C	0,63	3,44	-	-	0,339	2,76	61,9
Pt/C	0,86	5,27	0,0119	411,35	0,072	3,76	12,1
Co ₃ O ₄ /N-вGO [43]	0,83	-	0,123	-	-	~4,0	~6
Co ₃ O ₄ /N-вMGO [43]	0,79	-	0,123	-	-	~3,9	~12
Co ₃ O ₄ /BHT [44]	0,83		0,03			3,96	3,5
B-Fe-N-C [45]	0,88	-	-	1524	-	1.96	-
P-Fe-N-C [45]	0,89	-	-	1733	-	2.51	-

Натомість зразки Co та Co₃O₄ характеризуються нижчою загальною активністю в реакції відновлення кисню, однак демонструють менші струми на кільці, що вказує на більш селективне протікання реакції за 4-електронним механізмом, подібно до Pt/C.

Зразки з високим вмістом кобальту (Co43/N-BHT, Co30/C) демонструють нижчі значення кількості електронів ($n \approx 2,7-2,8$) та високий вихід пероксиду водню

(до ~64%), що свідчить про переважання 2-електронного механізму відновлення кисню.

Цікаво, що для серії Co/N-BHT виявлено обернену тенденцію порівняно з реакцією виділення кисню. На відміну від реакції виділення кисню, де зростання вмісту Co вело до покращення електрокаталітичної активності, у випадку реакції відновлення кисню більш сприятлива поведінка спостерігалася для зразків з нижчим вмістом металу. Це свідчить про різні вимоги до структури та складу каталізатора для катодної та анодної реакцій і підкреслює необхідність оптимізації матеріалів залежно від конкретного електрохімічного процесу.

3.6. Дослідження стабільності каталізаторів в умовах прискореного стрес-тестування в реакції відновлення кисню

На рисунку 3.13 зображено графік порівняння першої та останньої поляризаційних кривих прискореного стрес-тесту (ПСТ).

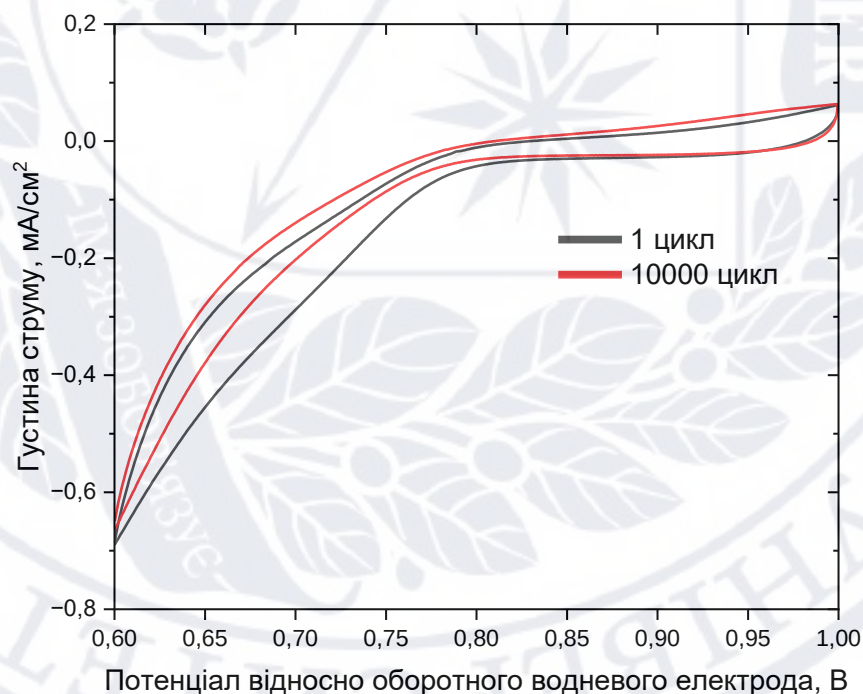


Рис. 3.13. Графік порівняння поляризаційних кривих зразку Co₄₃/N-BHT на початку та в кінці ПСТ

Після 10000 циклів прискореного стрес-тестування поляризаційна крива зразка $\text{Co}_43/\text{N-VHT}$ зберігає загальний профіль, характерний для реакції відновлення кисню. Це свідчить про стабільність каталізатору за умов багаторазового циклування в даному діапазоні потенціалів. Хоча після ПСТ спостерігається незначне зменшення густини струму в області перебігу реакції, що може бути пов'язане з частковою втратою доступності активних центрів або зміною поверхневого стану кобальтовмісної фази.

ВИСНОВКИ

1. Проаналізовано сучасний стан досліджень електрокаталізаторів реакцій відновлення та виділення кисню в лужному середовищі та показано перспективність кобальтовмісних систем як неплатинових біфункціональних матеріалів.
2. Синтезовано серію кобальтовмісних каталізаторів, зокрема Co/N-BHT, із контрольованим вмістом кобальної фази на поверхні вуглецевого носія, що підтверджено результатами енергодисперсійного аналізу.
3. За результатами СЕМ і ПЕМ встановлено, що кобальтовмісна фаза представлена нанорозмірними частинками, рівномірно розподіленими на поверхні BHT. Зі збільшенням вмісту Co проявляється більш виражена агрегація.
4. За результатами РФЕС встановлено, що поверхня кобальтовмісних каталізаторів знаходиться в частково окисненому стані. Аналіз N 1s спектрів показав наявність атомів нітрогену піридинового, пірольного та графітного типу, при цьому для Co₄₃/N-BHT спостерігається перерозподіл їх інтенсивностей, що може свідчити про переважну нуклеацію кобальтових наночастинок на атомах нітрогену піридинового типу.
5. У реакції виділення кисню збільшення вмісту кобальту для Co/N-BHT призводить до зростання електрохімічної активності. Найкращі показники продемонстрував каталізатор Co₄₃/N-BHT з перенапругою 0,53 В та густиною струму приблизно 25 мА/см².
6. У реакції відновлення кисню для серії Co/N-BHT виявлено протилежну тенденцію. Оптимальні характеристики має Co₁₅/N-BHT ($E_{1/2} = 0,73$ В, масова активність приблизно 222 мА/мг_{Co}, тоді як підвищення вмісту Co призводить до зниження активності.
7. Стабільність каталізатора Co₄₃/N-BHT у реакції відновлення кисню показана методом прискореного стрес-тестування протягом 11000 циклів. Після циклування спостерігається характерний профіль для реакції відновлення кисню при незначному зменшенні струму, що свідчить про часткову деградацію активних центрів.

ПОДЯКА

Роботу виконано в НДЛ "Хімія поліоксометалатів і складнооксидних систем" НДЧ ДонНУ імені Василя Стуса та в Charles University (м. Прага, Чеська Республіка) в групі наноматеріалів.

Автор висловлює подяку Dr. V. Kalynovych за проведення вимірювань методом фотоелектронної спектроскопії, а також Dr. J. Nováková за виконання досліджень методами СЕМ, ЕДХ та ПЕМ.

АПРОБАЦІЯ

За результатами роботи опубліковано тези доповідей X Всеукраїнської наукової конференції «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи», 15 квітня 2026 р., Житомирський державний університет імені Івана Франка [46].

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Bäckstrand, K. (2022). Towards a climate-neutral union by 2050? The European Green Deal, climate law, and green recovery. In S. L. Borrás & J. B. Sørensen (Eds.), *Routes to a resilient European Union: Interdisciplinary European studies* (pp. 39–61). Springer International Publishing.
2. Zakeri, B., & Syri, S. (2015). Electrical energy storage systems: A comparative life cycle cost analysis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 42, 569–596. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.011>
3. Yue, M., Lambert, H., Pahon, E., Roche, R., Jemei, S., & Hissel, D. (2021). Hydrogen energy systems: A critical review of technologies, applications, trends and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 146, 111180. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111180>
4. Mladenović, D., Mladenović, A., Santos, D. M. F., & Šljukić, B. (2023). Transition metal oxides for bifunctional ORR/OER electrocatalysis in unitized regenerative fuel cells. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 946, 117709. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2023.117709>
5. Xie, J., Li, S., Zhang, F., et al. (2022). Oxygen evolution reaction in alkaline environment: Material challenges and solutions. *Advanced Functional Materials*, 32, 2110036.
6. Ge, X., Sumboja, A., Wu, D., An, T., Li, B., Goh, F. W. T., Hor, T. S. A., Zong, Y., & Liu, Z. (2015). Oxygen reduction in alkaline media: From mechanisms to recent advances of catalysts. *ACS Catalysis*, 5, 4643–4667.
7. Qaseem, A., Chen, F., Wu, X., & Johnston, R. L. (2016). Pt-free silver nanoalloy electrocatalysts for oxygen reduction reaction in alkaline media. *Catalysis Science & Technology*, 6, 3317–3340.
8. Fabbri, E., Haberer, A., Walzer, K., Kötz, R., & Schmidt, T. J. (2018). Oxygen evolution reaction: The enigma in water electrolysis. *ACS Catalysis*, 8(10), 9765–9774.
9. Lin, Y. X., Liang, B. M., Hu, Y. G., Zhao, K., Wang, Z., Zheng, K., Xi, H., Duan, C., & Sun, X. (2025). Recent advances in catalysts toward alkaline oxygen evolution reaction (OER). *Environmental Chemistry and Safety*, 1(1), 9600012. <https://doi.org/10.26599/ECS.2025.9600012>

10. Zhang, Y.-C., Han, C., Gao, D.-D., et al. (2021). NiCo-based electrocatalysts for the alkaline oxygen evolution reaction: A review. *ACS Catalysis*, 11, 12485–12509.
11. Wu, J., & Yang, H. (2013). Platinum-based oxygen reduction electrocatalysts. *Accounts of Chemical Research*, 46(8), 1848–1857.
12. Stephens, I. E. L., Bondarenko, A. S., Grønbjerg, U., Rossmeisl, J., & Chorkendorff, I. (2012). Understanding the electrocatalysis of oxygen reduction on platinum and its alloys. *Energy & Environmental Science*, 5(5), 6744–6762.
13. Lee, Y., Suntivich, J., May, K. J., Perry, E. E., & Shao-Horn, Y. (2012). Synthesis and activities of rutile IrO₂ and RuO₂ nanoparticles for oxygen evolution in acid and alkaline solutions. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 3(3), 399–404.
14. Söğüt, E. G., & Çiftçi, H. (2015). Electrocatalytical study of carbon supported Pt, Ru and bimetallic Pt–Ru nanoparticles for oxygen reduction reaction in alkaline media. *Applied Surface Science*, 357, 1873–1879.
15. Li, H., Pan, Y., Wu, L., He, R., Qin, Z., Luo, S., et al. (2023). IrO₂ deposited on RuO₂ as core-shell structured RuO₂@IrO₂ for oxygen evolution reaction in electrochemical water electrolyzer. *Molecular Catalysis*, 551, 113619.
16. Brown, S., Cole, L., Cowley, A., et al. (2023). PGM Market Report May 2023. Johnson Matthey.
17. Sverdrup, H. U., & Ragnarsdottir, K. V. (2016). A system dynamics model for platinum group metal supply, market price, depletion of extractable amounts, ore grade, recycling and stocks-in-use. *Resources, Conservation and Recycling*, 114, 130–152.
18. Zhong, H., Ghorbani-Asl, M., Ly, K. H., Zhang, J., Ge, J., Wang, M., Liao, Z., Makarov, D., Zschech, E., Brunner, E., Weidinger, I. M., Zhang, J., Krashennnikov, A. V., & Kaskel, S. (2018). Recent advances of cobalt-based electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *Catalysts*, 8(11), 559. <https://doi.org/10.3390/catal8110559>
19. Hunter, B. M., Gray, H. B., & Müller, A. M. (2016). Earth-Abundant Heterogeneous Water Oxidation Catalysts. *Chemical reviews*, 116(22), 14120–14136. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00398>
20. Gupta, S., Fernandes, R., Patel, R., Spreitzer, M., & Patel, N. (2023). A review of cobalt-based catalysts for sustainable energy and environmental applications. *Applied Catalysis A: General*, 661, 119254.
21. Friebel, D., et al. (2015). The chemical structure of cobalt oxide surfaces during the electrochemical oxygen evolution reaction. *Journal of the American Chemical Society*, 137(3), 1305–1313.

22. Man, I. C., Su, H. Y., Calle-Vallejo, F., Hansen, H. A., Martínez, J. I., Inoglu, N. G., ... & Rossmeisl, J. (2011). Universality in oxygen evolution electrocatalysis on oxide surfaces. *ChemCatChem*, 3(7), 1159-1165.
23. Bergmann, A., Jones, T. E., Martinez Moreno, E., Teschner, D., Chernev, P., Gliech, M., et al. (2018). Unified structural motifs of the catalytically active state of Co (oxyhydr)oxides during the electrochemical oxygen evolution reaction. *Nature Catalysis*, 1(9), 711–719. <https://doi.org/10.1038/s41929-018-0141-3>
24. Han, X., et al. (2018). Engineering catalytic active sites on cobalt oxide surface for enhanced oxygen electrocatalysis. *Advanced Energy Materials*, 8(10), 1702222. <https://doi.org/10.1002/aenm.201702222>
25. Liardet, L., & Hu, X. (2018). Amorphous cobalt vanadium oxide as a highly active electrocatalyst for oxygen evolution. *ACS Catalysis*, 8(1), 644–650. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b03198>
26. Zhang, Y., Xiao, Q., Guo, X., Zhang, X., Xue, Y., Jing, L., Zhai, X., Yan, Y.-M., & Sun, K. (2015). A novel electrocatalyst for oxygen evolution reaction based on rational anchoring of cobalt carbonate hydroxide hydrate on multiwall carbon nanotubes. *Journal of Power Sources*, 278, 464–472. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.12.092>
27. Yang, X., Chen, J., Chen, Y., Feng, P., Lai, H., Li, J., & Luo, X. (2018). Novel Co₃O₄ nanoparticles/nitrogen-doped carbon composites with extraordinary catalytic activity for oxygen evolution reaction (OER). *Nano-Micro Letters*, 10, Article 15. <https://doi.org/10.1007/s40820-017-0170-4>
28. Yang, H., Liu, N., Chang, S., Zhao, Y., & Liu, Y. (2024). Composite nanoarchitectonics of Co₃O₄ nanopolyhedrons with N-doped carbon and carbon nanotubes for alkaline oxygen evolution reaction. *Catalysis Letters*, 154, 3999–4010. <https://doi.org/10.1007/s10562-024-04615-z>
29. Tang, S., et al. (2019). Combining Co₃S₄ and Ni:Co₃S₄ nanowires as efficient catalysts for overall water splitting: An experimental and theoretical study. *Nanoscale*, 11(6), 2202–2210. <https://doi.org/10.1039/C8NR07787H>
30. Carencio, S., Portehault, D., Boissière, C., Mézailles, N., & Sanchez, C. (2013). Nanoscaled metal borides and phosphides: Recent developments and perspectives. *Chemical Reviews*, 113(10), 7981–8065. <https://doi.org/10.1021/cr400020d>
31. Patel, N., & Miotello, A. (2015). Progress in Co–B related catalyst for hydrogen production by hydrolysis of boron-hydrides: A review and the perspectives to substitute noble metals. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(3), 1429–1464. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.11.052>

32. Wang, Y., Leung, D. Y. C., Xuan, J., & Wang, H. (2016). A review on unitized regenerative fuel cell technologies, part-A: Unitized regenerative proton exchange membrane fuel cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 65, 961–977.
33. Zhao, Y., Dongfang, N., Huang, C., Erni, R., Li, J., Zhao, H., Pan, L., Iannuzzi, M., & Patzke, G. R. (2025). Operando monitoring of the functional role of tetrahedral cobalt centers for the oxygen evolution reaction. *Nature Communications*, 16, 580. <https://doi.org/10.1038/s41467-025-55857-3>
34. Tukur, P., Tukur, F., Mantripragada, S., Saed, M., Tabassum, N., Liu, M., Waldeck, D., Mo, Y., & Wei, J. (2026). Dynamic active site reconstruction dictates the oxygen evolution reaction performance of cobalt-based electrocatalysts. *Journal of Colloid and Interface Science*, 707, 139713. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2025.139713>
35. Risch, M. (2023). Reporting activities for the oxygen evolution reaction. *Communications Chemistry*, 6, Article 195.
36. Spanos, I., Masa, J., et al. (2021). The effect of iron impurities on transition metal catalysts for the oxygen evolution reaction in alkaline environment: Activity mediators or active sites? *Catalysis Letters*.
37. Bard, A. J., & Faulkner, L. R. (2001). *Electrochemical methods: Fundamentals and applications* (2nd ed.). Wiley.
38. Biesinger, M. C. (2022). Accessing the robustness of adventitious carbon for charge referencing (correction) purposes in XPS analysis: Insights from a multi-user facility data review. *Applied Surface Science*, 597, 153681.
39. Morant, C., Andrey, J., Prieto, P., Mendiola, D., Sanz, J. M., & Elizalde, E. (2006). XPS characterization of nitrogen-doped carbon nanotubes. *physica status solidi (a)*, 203(6), 1069-1075.
40. Biesinger, M. C., Payne, B. P., Grosvenor, A. P., Lau, L. W., Gerson, A. R., & Smart, R. S. C. (2011). Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Applied Surface Science*, 257(7), 2717-2730.
41. Yang, J., Liu, H., Martens, W. N., & Frost, R. L. (2010). Synthesis and characterization of cobalt hydroxide, cobalt oxyhydroxide, and cobalt oxide nanodiscs. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(1), 111-119.
42. Matsoso, B. J., Ranganathan, K., Mutuma, B. K., Leretholi, T., Jones, G., & Coville, N. J. (2016). Time-dependent evolution of the nitrogen configurations in N-doped graphene films. *RSC Advances*, 6, 106914–106920.

43. Liang, Y., Li, Y., Wang, H., Zhou, J., Wang, J., Regier, T., & Dai, H. (2011). Co₃O₄ nanocrystals on graphene as a synergistic catalyst for oxygen reduction reaction. *Nature materials*, 10(10), 780-786.
44. Yang, X., Chen, J., Chen, Y., Feng, P., Lai, H., Li, J., & Luo, X. (2018). Novel Co₃O₄ nanoparticles/nitrogen-doped carbon composites with extraordinary catalytic activity for oxygen evolution reaction (OER). *Nano-micro letters*, 10(1), 15.
45. Pan, Z., Zhu, Y., Liu, Y., Huang, W.-H., Cui, Y., Zhao, Y., Yang, M., Cheng, H., Alonso-Vante, N., & Ma, J. (2025). Improved ORR performance of precious metal-free Fe single-atom catalysts by heteroatom doping. *Advanced Materials Interfaces*, 12, 2500253. <https://doi.org/10.1002/admi.202500253>
46. Leta O.O., Lobko Ye.V., Nováková J., Radio S.V. Cobalt-based electrocatalysts for the oxygen evolution reaction in alkaline media. X Всеукраїнська наукова конференція «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи», 15 квітня 2026 р.: збірник матеріалів конференції / гол. ред. Н. Кусяк, В. Листван. Житомир: Видавництво ЖДУ ім. І. Франка, 2026. С. 131–132.

ДОДАТОК А.

Поляризаційні криві референсного зразку Pt/C

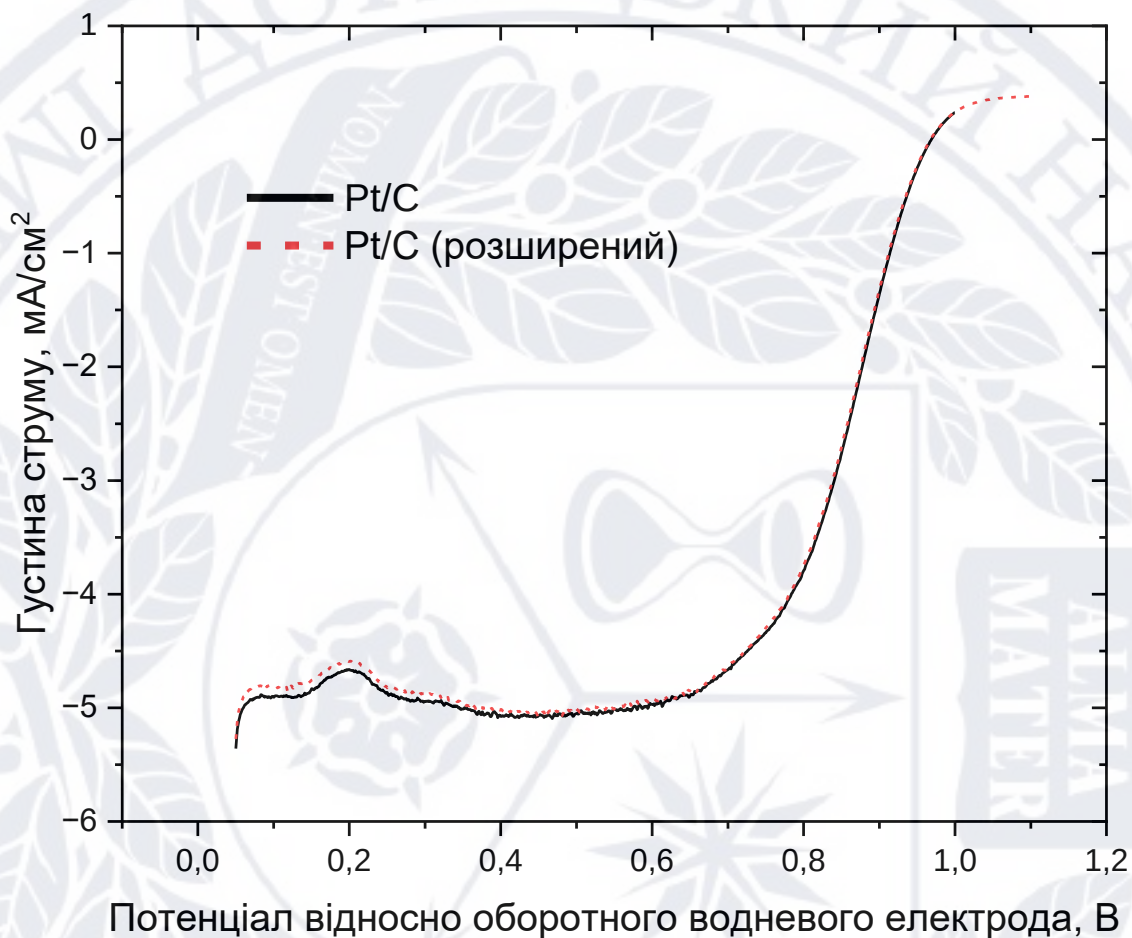


Рис. А.1. Поляризаційні криві зразку Pt/C

Аналіз поляризаційних кривих показав, що Pt/C характеризується більш позитивним положенням поляризаційної кривої порівняно зі зразком Co. У зв'язку з цим межу вимірювання для Pt/C було розширено на 0,1 В. Така поведінка свідчить про вищу електрокаталітичну активність Pt/C у реакції відновлення кисню.

ДОДАТОК Б.

РФЕС спектри

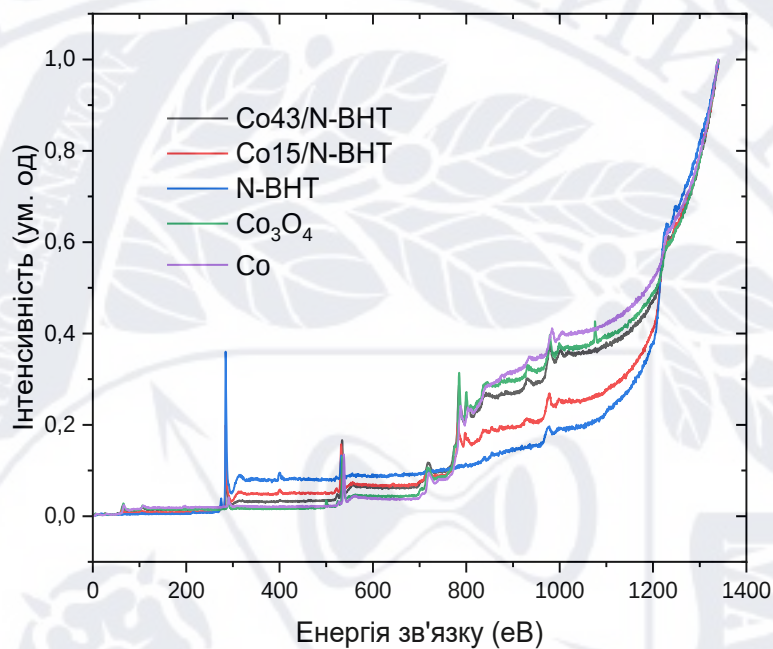


Рис. Б.1. Широкі РФЕС-спектри досліджуваних зразків

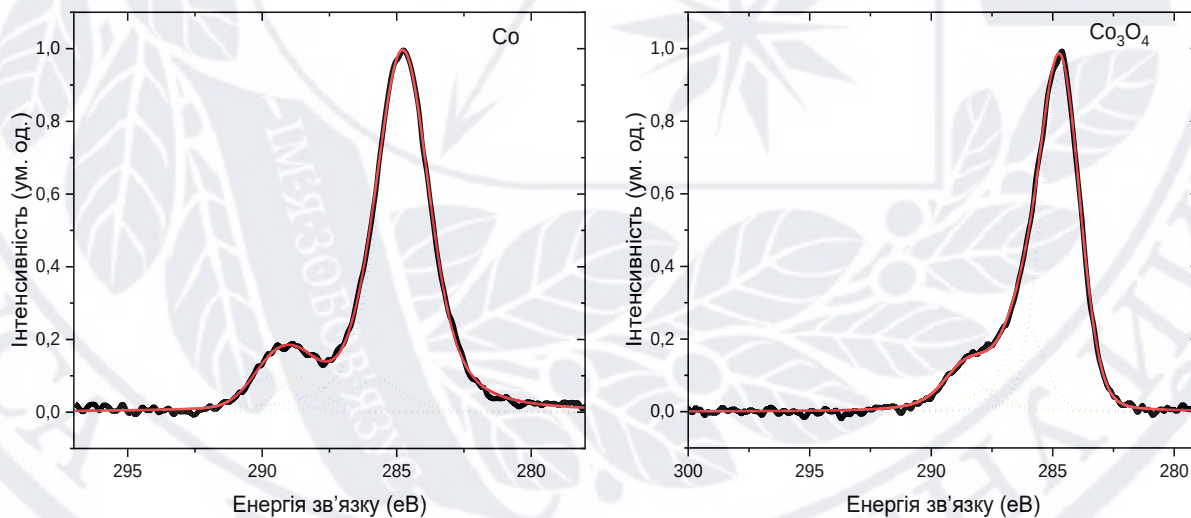


Рис. Б.2. Спектри C 1s зразків Co та Co₃O₄

Аналіз O 1s спектрів.

На рисунку Б.3 наведено спектри O 1s кобальтових каталізаторів.

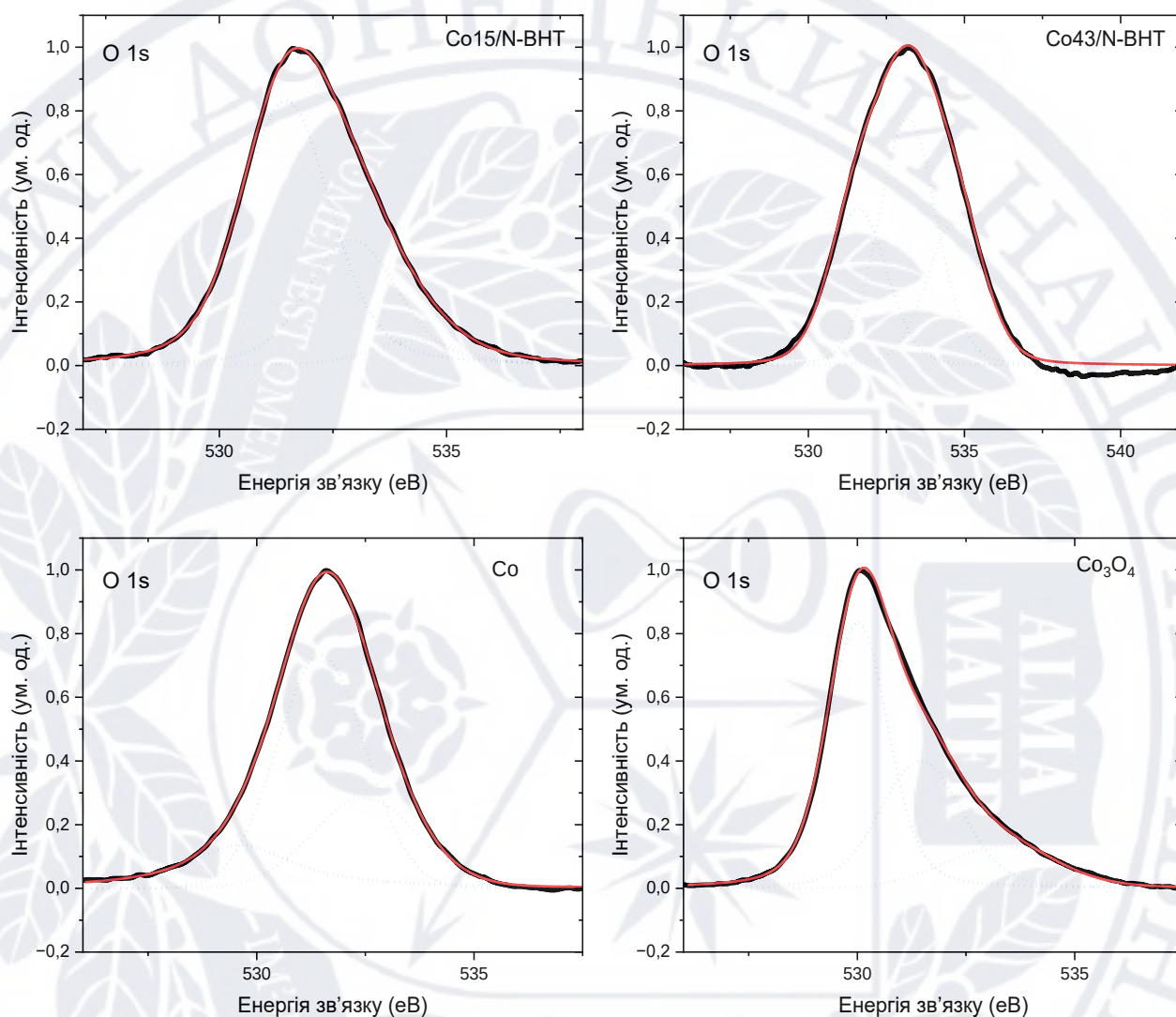


Рис. Б.3. Спектри O зразків кобальтових каталізаторів з деконволюцією піків