

УДК 547.8+544.6

ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ АМИНОФЕНИЛПОРФИРИНОВ¹

© 2023 г. С. М. Кузьмин^а, *, Ю. А. Филимонова^а, Л. К. Викола^а,
С. А. Чуловская^а, С. А. Сырбу^а, В. И. Парфенюк^а

^аИнститут химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, 153045 Россия

*e-mail: smk@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 17.11.2022 г.

После доработки 17.02.2023 г.

Принята к публикации 06.03.2023 г.

В настоящей работе изучено формирование биметаллических композитов путем совместного электрохимического осаждения Fe(III)Cl-5,10,15,20-тетракис(4-аминофенил)порфирина и Mn(III)Cl-5,10,15,20-тетракис(4-аминофенил)порфирина. Композиты были получены методом иницированного супероксидом электрохимического осаждения из смешанных растворов ДМСО с равными концентрациями порфиринов. Спектральный анализ полученных композитов показал их обогащение Mn-комплексами порфирина. Проведен сравнительный анализ морфологии, площади электроактивной поверхности и особенностей процесса электровосстановления кислорода на пленках индивидуальных порфиринов и композитов. Показана более высокая каталитическая активность биметаллического композита по сравнению с материалами на основе индивидуальных металлокомплексов.

Ключевые слова: металлокомплексы порфиринов, электрохимическое осаждение, биметаллический катализатор, электровосстановление кислорода

DOI: 10.31857/S0424857023110117, **EDN:** NWSKTA

ВВЕДЕНИЕ

Разработка новых электро- и фотокатализаторов позволяет существенно продвинуться в таких ключевых направлениях, как создание чистых химических технологий [1] и развитие технологий преобразования энергии [2]. Эффективные катализаторы для реакции электровосстановления кислорода имеют принципиальное значение для создания топливных элементов [3] и цинк-воздушных источников тока [4]. Образование в результате электровосстановления кислорода его активных форм рассматривается в качестве перспективного подхода утилизации опасных соединений [5]. Современные промышленные катализаторы, используемые для этих процессов, как правило, содержат благородные металлы. Из-за высокой стоимости и ограниченности запасов благородных металлов, поиску альтернативных каталитических систем уделяется существенное внимание. В частности, разрабатываются катализаторы на основе переходных металлов, в том числе многокомпонентные, в которых каталитический центр

может содержать атомы различных металлов и находится в специфическом окружении. Такие структуры могут быть сформированы на основе функционализированных порфиринов [6–8], способных координироваться с многочисленными металлами. Сопряженная π -электронная система порфиринов демонстрирует сильное поглощение в области видимого света и приводит к высокой термической и химической стабильности этих соединений. При этом состояние металлоцентра значительно изменяется при введении периферийных заместителей в молекулу порфирина.

Для формирования электрокатализаторов на основе порфиринов могут быть использованы процессы самоорганизации порфиринов в растворах и на границах раздела фаз [9, 10], иммобилизации порфирина в подходящий материал-основу [11], химической и электрохимической полимеризации порфиринов [8, 12, 13], химической прививки порфиринов к поверхности через соответствующий линкер [14] и т.д. Электрохимические методы формирования функциональных материалов на основе порфиринов развиваются несколько десятилетий [15]. Ряд авторов [16–19] продемонстрировали, что получаемые материалы проявляют каталитическую активность. Отмечают

¹ По материалам XX Всероссийского Сессии “Электрохимия органических соединений” ЭХОС-2022, Новочеркасск, 18.10–22.10.2022.

также многофункциональность полученных каталитических систем [20] и синергетический эффект в случае формирования композитного материала, содержащего порфирины с металлоцентрами различной природы [21]. При разработке материалов для реакции восстановления кислорода часто используют комплексы синтетических порфиринов-лигандов с железом или марганцем [22–25]. При относительно невысокой стоимости, Fe и Mn металлопорфирины малотоксичны и позволяют получать катализаторы с высокими скоростями реакции как в гомогенных, так и в электрокаталитических условиях. Биметаллические Fe/Mn-материалы способны проявлять кооперативный эффект. В частности, бинарные порфириновые структуры на основе противоположно заряженных Fe(III) и Mn(III) порфиринов показали более высокую активность (почти на два порядка) в реакции разложения пероксида водорода по сравнению с монометаллическими порфириновыми материалами [26]. Для реакции восстановления кислорода было показано, что совместное присутствие атомов Fe и Mn в допированном азотом и серой углеродном слое позволяет получить материал с лучшими характеристиками, чем присутствие в этом слое только Fe или только Mn атомов [27]. Возможность формирования пленок FeCl-5,10,15,20-тетракис(4-аминофенил)порфирина (FeClT(4-NH₂Ph)P), MnCl-5,10,15,20-тетракис(4-аминофенил)порфирина (MnClT(4-NH₂Ph)P) методом иницированного супероксидом электрохимического осаждения и активность этих пленок в реакции электровосстановления кислорода показана нами ранее [18, 28]. В настоящей работе анализируются параметры процесса, определяющие эффективность индуцированного супероксидом формирования пленок FeClT(4-NH₂Ph)P и MnClT(4-NH₂Ph)P. Выполненные оценки показали, что при равных условиях формирования для пленок MnClT(4-NH₂Ph)P должна быть выше, чем для пленок FeClT(4-NH₂Ph)P. Биметаллические композиты FeClT(4-NH₂Ph)P + MnClT(4-NH₂Ph)P данным методом сформированы впервые. Показано, что при формировании композита из эквимольной смеси порфиринов он обогащен комплексами марганца. Проведено исследование механизма и кинетики реакции электровосстановления кислорода на полученных материалах. Определено, что биметаллический композит имеет более высокую активность в этом процессе, по сравнению с пленками индивидуальных порфиринов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты

Металлокомплексы порфиринов синтезированы группой проф. Сырбу С.А, ИГХТУ. Порфи-

рин-лиганд 2H-5,10,15,20-тетракис(4-аминофенил)порфирин (H₂T(4-NH₂Ph)P) получен методом восстановления тетранитрофенилпорфирина, который с высоким выходом получен конденсацией бензальдегидов с пирролом [29, 30]. Хроматографически очищенный H₂T(4-NH₂Ph)P исследован методами спектрометрии (Avantes AvaSpec-2048-2, Bruker Vertex 80), тонкослойной хроматографии, ЯМР спектроскопии (Bruker AVANCE-500).

5,10,15,20-тетракис(4-аминофенил)порфирин (H₂T(4-NH₂Ph)P):

$R_f = 0.36$; (1 : 2 гексан : ацетон); ¹H NMR (500 MHz; DMSO-*d*₆; TMC): δ_H , ppm –2.75 (2H, s), 5.58 (8H, s), 7.01, (8H, d, $J = 7.5$ Hz), 7.86, (8H, d, $J = 7.5$ Hz), 8.88 ppm (8H, s); UV-VIS λ_{max} , nm (lg ϵ): 437(5.25), 528(4.24), 578(4.41), 667(4.21).

Для приготовления комплексов порфирина с металлами раствор 0.15 ммоль 5, 10, 15, 20-тетракис(4'-аминофенил)порфирина и 150 мг (около 0.8 ммоль) хлорида металла в 10 мл ДМФА кипятили 1 ч. Реакционную смесь выливали в 100 мл воды, отфильтровывали осадок, промывали водой, сушили на воздухе. Осадок растворяли в смеси 100 мл воды и 1.5 мл HCl(конц), отфильтровывали нерастворившийся осадок, фильтрат нейтрализовали 25%-ным раствором аммиака, выпавший осадок отфильтровывали и высушивали на воздухе при комнатной температуре.

Выход FeClT(4-NH₂Ph)P – 87.3%.

UV-VIS λ_{max} , nm (lg ϵ): 529 (4.07); 394 (5.01) (HCl 0.5 мл–вода до 50 мл); MALDI-TOF m/z найдено: 728.395; рассчитано ([M–Cl]⁺ 728.411); IR ν , см^{–1}: 1607; 1513; 1489; 1336; 1281; 1179; 1061; 998; 874; 801; 716; 599; 531 (KBr).

Выход MnClT(4-NH₂Ph)P – 87.4%.

UV-VIS λ_{max} , nm (lg ϵ): 596 (3.96); 564 (4.16); 467 (4.93); 402 (4.68); 383 (4.68) (HCl 0.5 мл–вода до 50 мл); MALDI-TOF m/z найдено: 727.385; рассчитано ([M–Cl]⁺ 727.51); IR ν , см^{–1}: 2926; 2850; 1607; 1514; 1492; 1343; 1288; 1131; 1071; 1009; 855; 805; 716; 602; 532 (KBr).

Структурные формулы молекул металлопорфиринов представлены на рис. 1.

Методика эксперимента

Полипорфириновые пленки формировали методом иницированной супероксидом электрополимеризации [31–34] в трехэлектродной электрохимической ячейке. Осаждение пленок на основе индивидуальных порфиринов проводили из 10^{–3} М растворов FeClT(4-NH₂Ph)P или MnClT(4-NH₂Ph)P в диметилсульфоксиде (DMSO > 99.5%, Aldrich), содержащих 0.02 М тетрабутиламмония перхлорат (>99.0, Aldrich) в качестве фонового электролита. Для формирования композита использовали

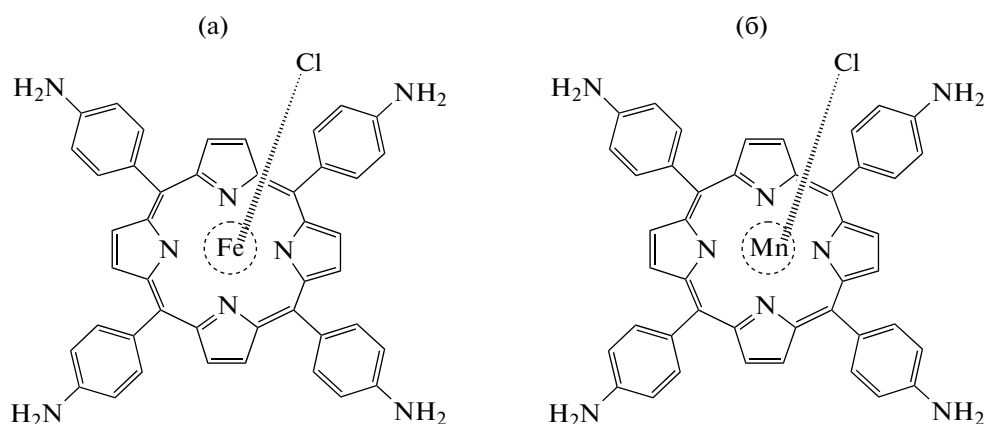


Рис. 1. Структурные формулы молекул металлопорфиринов: FeCIT(4-NH₂Ph)P (a); MnCIT(4-NH₂Ph)P (б).

раствор, содержащий 5×10^{-4} М FeCIT(4-NH₂Ph)P и 5×10^{-4} М MnCIT(4-NH₂Ph)P. Потенциал рабочего электрода задавали относительно каломельного электрода Hg/Hg₂Cl₂, Cl⁻ (1 М LiCl) с капилляром Луггина. Вспомогательным электродом служил стержень Ø 4 мм из стеклоглерида. Пленки осаждали на полированный дисковый электрод (углеситалл, Ø3 мм, ООО “Вольта”, Россия) или стеклянные пластины, покрытые оксидом индия-олова (ИТО), сопротивление 100 Ом на квадрат. Формирование пленок производили в потенциодинамическом режиме в течение 10-ти циклов со скоростью развертки потенциала 20 мВ/с. Диапазон сканирования потенциала составлял от -2.0 до +0.9 В для углеситалла и -2.0 до +1.5 В для ИТО. Насыщение растворов кислородом осуществляли путем барботирования баллонного газа (99.7%) в течение 30 мин.

Определение электроактивной площади поверхности электродов и исследование реакции электровосстановления кислорода на них проводили в термостатируемой ($25 \pm 0.5^\circ\text{C}$) электрохимической ячейке в 0.1 М водных растворах КОН, задавая потенциал рабочего электрода относительно каломельного электрода Hg/Hg₂Cl₂, Cl⁻ (1 М LiCl). Электроактивную поверхность материалов определяли по величине тока пика окисления ферроцианид иона [35, 36] на основании уравнения Рендлса—Шевчика (I) [37].

$$i_p = 0.4463n^{3/2}F^{3/2}A\frac{D^{1/2}cv^{1/2}}{(RT)^{1/2}}, \quad (\text{I})$$

где i_p — величина тока пика в амперах, n — число электронов в электрохимической реакции (равно 1 для окисления ферроцианид-иона), F — постоянная Фарадея (96 500 Кл/моль), A — площадь электроактивной поверхности материала (см²), D — коэффициент диффузии для ферроцианид-иона ($D = 6 \times 10^{-6}$ см² с⁻¹, согласно [35]), c — объемная

концентрация ферроцианид-иона (10^{-5} моль/см³ в условиях эксперимента), v — скорость изменения потенциала (В/с), R — универсальная газовая постоянная, T — термодинамическая температура. Электроактивную поверхность определяли по наклону прямой зависимости $i_p(v^{1/2})$, вольтамперограммы регистрировали при скоростях изменения потенциала 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50 мВ/с.

Механизм и кинетику реакции электровосстановления кислорода оценивали на основании данных эксперимента с вращающимся дисковым электродом на установке ВЭД-06 (Россия). Скорости вращения углеситаллового рабочего электрода как исходного, так и модифицированного полипорфириновыми пленками составляли 500, 750, 1000, 1500, 2000 и 2500 об./мин. Эффективное число переносимых в реакции электровосстановления кислорода электронов рассчитывали по уравнению Коутецкого—Левича (II).

$$J^{-1} = J_k^{-1} + J_{\text{lev}}^{-1}, \quad (\text{II})$$

где J — полная плотность тока, J_k — кинетическая плотность тока, J_{lev} — плотность тока по Левичу (III).

$$J_{\text{lev}} = 0.62nFC_{\text{O}_2}D_{\text{O}_2}^{2/3}\bar{v}^{-1/2}\omega^{1/2} = B\omega^{1/2}, \quad (\text{III})$$

где n — эффективное число переносимых электронов; F — постоянная Фарадея; C_{O_2} — концентрация O₂ при температуре 25°C в насыщенных кислородом растворах в 0.1 М КОН (1.2×10^{-6} моль см⁻³); D_{O_2} — коэффициент диффузии O₂ в 0.1 М КОН при температуре 25°C (1.9×10^{-5} см² с⁻¹); ω — скорость вращения (рад с⁻¹), $\bar{v}$ — кинетическая вязкость воды (0.01 см² с⁻¹). По наклону графика зависимости $J^{-1}(\omega^{-1/2})$ определяли значения B , далее рассчитывали величину n , используя параметры известные из литературы [38]. При реализации всех электрохимических методик использовали

Таблица 1. Характеристики $O_2/O_2^{\bullet-}$ редокс-процесса для первого цикла вольтамперограмм: потенциал тока пика E_p , разность между потенциалами тока пика и полупика ($E_p - E_{p1/2}$), измеренный редокс-потенциал $E_{redox} = (E_{pa} + E_{pc})/2$, разность потенциалов между максимумами токов восстановления кислорода и окисления супероксида ΔE_p , величина тока пика I_p , отношение величин токов пиков I_{ox}/I_{red}

Система	Red			Ox			$E_{redox} (\Delta E_p)$, В	I_{ox}/I_{red}
	E_{red} , В	$ E_{red} - E_{red1/2} $, В	$ I_{red} $, мА	E_{ox} , В	$E_{ox} - E_{ox1/2}$, В	I_{ox} , мА		
1*	-0.822	0.070	0.0275	-0.724	0.068	0.0261	-0.773 (0.098)	0.95
2**	-0.884	0.103	0.0267	-0.694	0.081	0.0208	-0.789 (0.190)	0.78
3***	-0.857	0.099	0.0272	-0.690	0.077	0.0189	-0.774 (0.167)	0.69
4****	-0.863	0.109	0.0241	-0.653	0.087	0.0156	-0.758 (0.210)	0.65

Эксперименты выполнены на углесталловом рабочем электроде в насыщенных кислородом растворах:

* ДМСО;

** 10^{-3} М FeClT(4-NH₂Ph)P в ДМСО;

*** 10^{-3} М MnClT(4-NH₂Ph)P в ДМСО;

**** 5×10^{-4} М MnClT(4-NH₂Ph)P + 5×10^{-4} М FeClT(4-NH₂Ph)P в ДМСО.

потенциостат SP-150 (Bio-Logic Science Instruments, France).

Спектральные свойства растворов порфиринов в ДМСО и их пленок на ИТО-электроде регистрировали 1 см кварцевой кювете на спектрометре Cary 50 (Varian, США). Спектры поглощения растворов получены при концентрациях порфирина, которые дают оптическую плотность (D) полосы с максимальной интенсивностью близкую к 1. В качестве базовой линии при исследовании растворов использовали спектр кюветы, заполненной ДМСО, при исследовании пленок — спектр кюветы, заполненной ДМСО с помещенным в нее чистым ИТО-электродом. Морфологию поверхности пленок изучали методом атомно-силовой электронной микроскопии на микроскопе Solver-47-Pro (NT-MDT, Россия).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Процесс формирования пленок

Согласно выполненным ранее исследованиям [18, 28, 33, 39], процесс формирования полипорфириновой пленки в случае инициирования супероксидом можно представить следующей цепочкой: 1) электрохимическое образование пероксида; 2) перенос лабильного атома водорода от порфирина к супероксиду (с образованием радикала порфирина);

3) рекомбинация порфириновых радикалов с образованием полимерной цепи.

Электрохимический отклик редокс-пары $O_2/O_2^{\bullet-}$ (рис. 2а, табл. 1) изменяется в присутствии порфиринов (рис. 2б–2г, табл. 1): увеличивается раз-

ность потенциалов между максимумами токов восстановления кислорода и окисления супероксида, снижается величина тока пика электроокисления супероксида. При этом пик заметно уширяется (колонка $|E_{red} - E_{red1/2}|$, табл. 1), что приводит к возрастанию заряда, пришедшего на рабочий электрод в области потенциалов электровосстановления кислорода. Такие изменения формы пика тока кислорода в присутствии порфиринов могут быть объяснены возрастанием необратимости процесса электровосстановления кислорода при формировании пленки. Как показали наши недавние исследования [40], отношение величины тока электроокисления супероксида к величине тока восстановления кислорода (I_{ox}/I_{red}) характеризует долю не вступившего в реакцию супероксида. При этом чем меньше величина I_{ox}/I_{red} , тем выше скорость взаимодействия супероксида с порфирином и эффективнее процесс инициированной супероксидом полимеризации порфирина и образования пленки. В отсутствие порфирина отношение I_{ox}/I_{red} близко к 1 (табл. 1). Для первого цикла формирования пленки это отношение составило 0.78 при осаждении пленки на основе FeClT(4-NH₂Ph)P и 0.69 при осаждении пленки на основе MnClT(4-NH₂Ph)P. Это позволяет предположить, что при соосаждении из эквимолярной смеси порфиринов скорость формирования радикальных форм марганцевого комплекса порфирина будет выше и их концентрация в пленке будет больше.

При формировании пленок наблюдается существенное изменение ЦВА-кривых от цикла к циклу. При соосаждении Fe- и Mn-комплексов

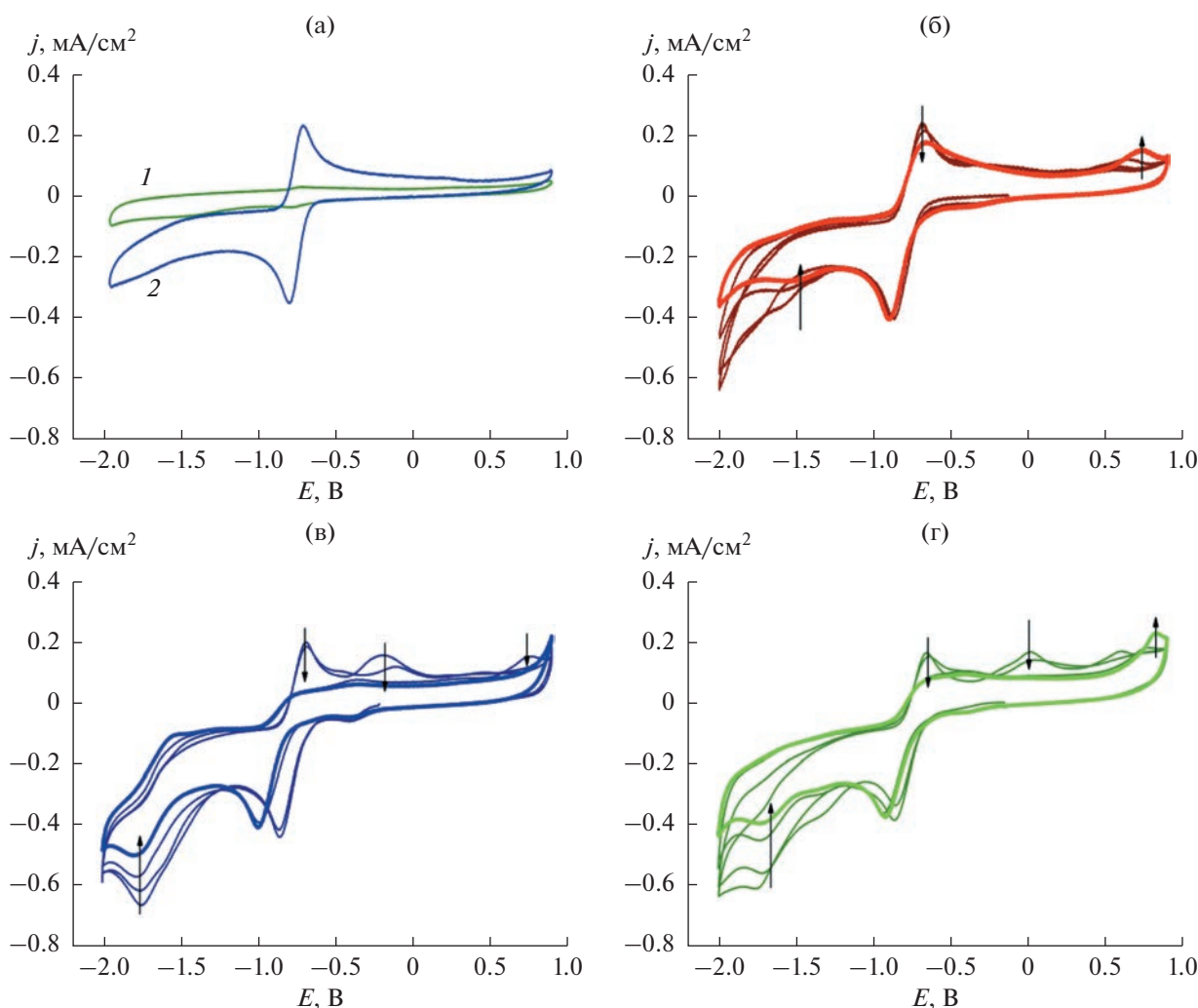


Рис. 2. Электрохимические отклики на углеситалловом электроде в ДМСО после барботирования 1 – аргоном или 2 – кислородом (а); при формировании пленок FeClT(4-NH₂Ph)P (б), MnClT(4-NH₂Ph)P (в), MnClT(4-NH₂Ph)P + FeClT(4-NH₂Ph)P (г) в насыщенных кислородом растворах ДМСО. Представлены циклы с номерами 1, 2, 5, 10. Последний цикл выделен цветом и толщиной линии, стрелки указывают изменение формы ЦВА при осаждении пленки.

аминофенилпорфирина (рис. 2в) проявляются особенности в изменении ЦВА, характерные для индивидуальных порфиринов. В частности, при формировании композиционной пленки наблюдается возрастание электрохимического отклика вблизи +0.8 В (как для FeClT(4-NH₂Ph)P) и сдвиг в сторону отрицательных потенциалов пика электровосстановления кислорода в процессе циклирования (как для MnClT(4-NH₂Ph)P). В насыщенных кислородом растворах наблюдаются пики, положение которых не совпадает с положением редокс-процессов порфирина или кислорода. Это может быть объяснено появлением аддуктов металлопорфиринов с кислородсодержащими частицами [41, 42]. В электрохимических условиях аддукты могут образоваться в результате гомогенных и гетерогенных реакций ионных или молекулярных

форм как металлопорфиринов, так кислородсодержащих частиц.

Спектральные характеристики растворов и пленок

Наиболее интенсивной полосой поглощения для растворов и пленок на основе MnClT(4-NH₂Ph)P является полоса переноса заряда ($\pi \rightarrow d$; рис. 3, табл. 2), лежащая в области 470–480 нм. Положение полосы переноса заряда для растворов и пленок MnClT(4-NH₂Ph)P хорошо согласуется с литературными данными [43, 44]. Для растворов и пленок на основе FeClT(4-NH₂Ph)P наиболее сильная полоса поглощения лежит в области 420–430 нм (B2-компонента полосы Soret; рис. 3, табл. 2). Спектр эквимольной смеси раствора порфиринов в ДМСО содержит полосы, которые

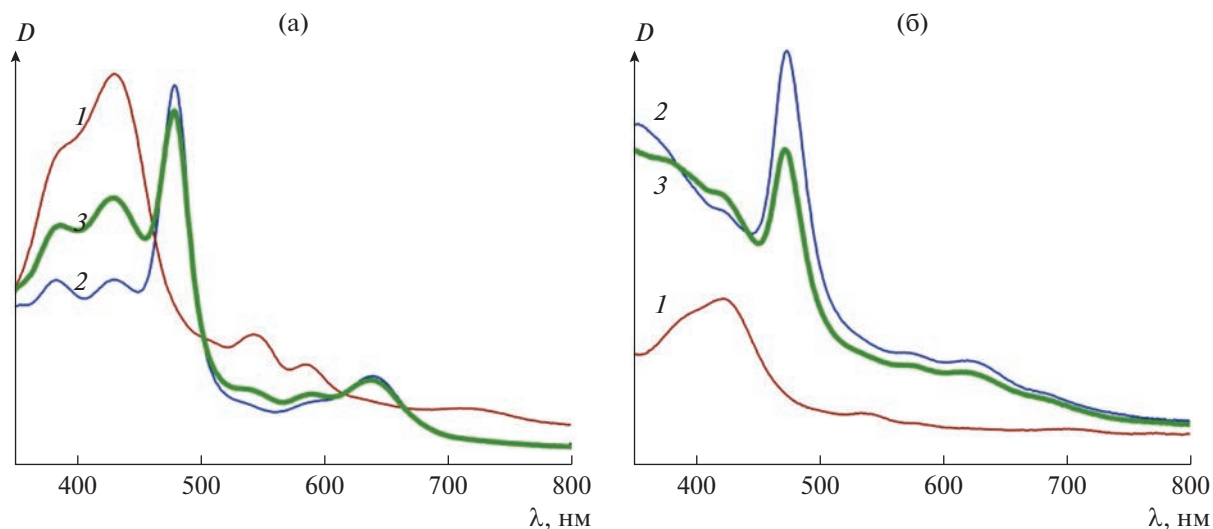


Рис. 3. Электронные спектры поглощения (а) растворов FeCIT(4-NH₂Ph)P (1), MnCIT(4-NH₂Ph)P (2), эквимольной смеси MnCIT(4-NH₂Ph)P + FeCIT(4-NH₂Ph)P (3) в ДМСО; (б) пленок, полученных на основе FeCIT(4-NH₂Ph)P (1), MnCIT(4-NH₂Ph)P (2), эквимольной смеси MnCIT(4-NH₂Ph)P + FeCIT(4-NH₂Ph)P (3).

не смещены относительно полос поглощения индивидуальных порфиринов в растворе (табл. 2), что указывает на отсутствие сильного взаимодействия между FeCIT(4-NH₂Ph)P и MnCIT(4-NH₂Ph)P в ДМСО. Это позволяет ожидать аддитивности спектральных вкладов при исследованиях смесей данных порфиринов в растворах и соосажденных пленках. При формировании пленок наблюдается гипсохромный сдвиг полосы переноса заряда MnCIT(4-NH₂Ph)P (на 7 нм) и B2-компонент полос Соре для обоих порфиринов (около 10 нм). Наблюдаемый эффект может быть объяснен сильной координирующей способностью молекул ДМСО и существенным изменением координационного окружения металлоцентра при формировании пленки.

В спектрах пленок (рис. 3б) интенсивности полос характеризуют их толщину. О меньшей толщине пленки поли-FeCIT(4-NH₂Ph)P свидетельствует меньшая интенсивность спектра этой пленки (рис. 3б, кривая 1), чем интенсивность спектра поли-MnCIT(4-NH₂Ph)P (рис. 3б, кривая 2). Спектр пленки композита (рис. 3б, кривая 3) по интенсивности близок к интенсивности спектра поли-MnCIT(4-NH₂Ph)P. При этом отношения интенсивностей полос $I_{\pi \rightarrow d}/I_{B2}$ для соосажденной пленки существенно меньше, чем для пленки поли-MnCIT(4-NH₂Ph)P (табл. 2). Это свидетельствует о включении в материал как Fe- так и Mn-комплексов аминифенилпорфирина и формировании композита. В то же время сопоставле-

Таблица 2. Спектральные характеристики растворов и пленок MnCIT(4-NH₂Ph)P и FeCIT(4-NH₂Ph)P

Объект	Отнесение полос* и их положение ($\lambda_{\max}$, нм)						$I_{\pi \rightarrow d}/I_{B2}$
	B1	B2	$\pi \rightarrow d$	Q1	Q2	dep	
Растворы							
FeCIT(4-NH ₂ Ph)P	~388	431	-	544	587	714	—
MnCIT(4-NH ₂ Ph)P	385	431	480	~595	640	—	2.14
FeCIT(4-NH ₂ Ph)P + MnCIT(4-NH ₂ Ph)P	388	431	480	540 590	590 639	—	1.34
Пленки							
FeCIT(4-NH ₂ Ph)P	395	423	-	538	579	704	—
MnCIT(4-NH ₂ Ph)P		421	473	572	622	685	1.71
Композит поли-(FeCIT(4-NH ₂ Ph)P + MnCIT(4-NH ₂ Ph)P)		421	473	572	618	685	1.18

*B1, B2 — компоненты полосы Соре; $\pi \rightarrow d$ — полоса переноса заряда MnCIT(4-NH₂Ph)P; Q1, Q2 — Q-полосы; dep — полоса депротонированной формы металлопорфирина.

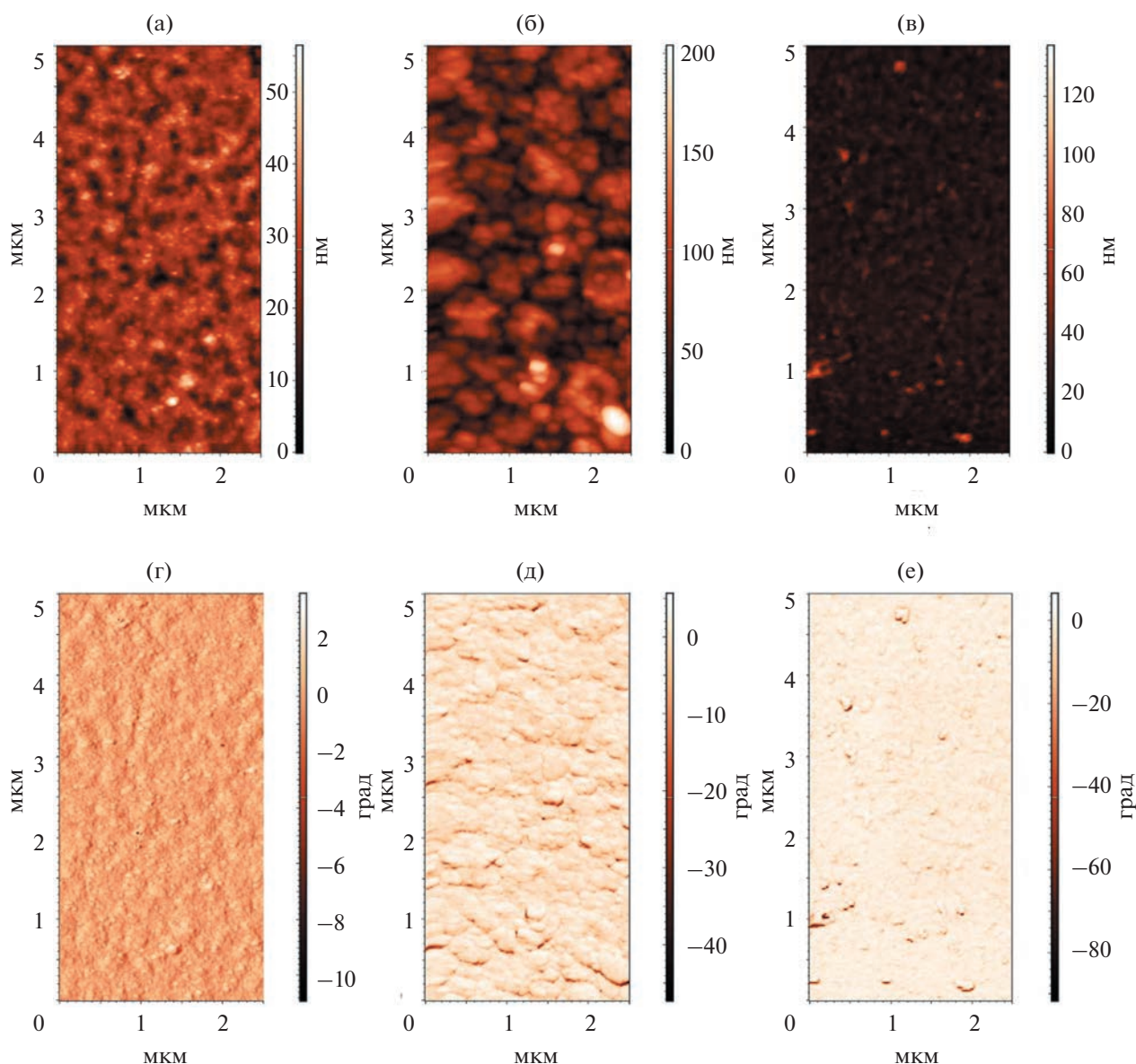


Рис. 4. Результаты АСМ-исследования поверхности пленок поли-FeCIT(4-NH₂Ph)P (а, г), поли-MnCIT(4-NH₂Ph)P (б, д), и композита поли-(MnCIT(4-NH₂Ph)P + FeCIT(4-NH₂Ph)P (в, е) на ИТО: топографическое изображение (а, б, в), изображение фазового контраста (г, д, е).

ние спектра композитной пленки со спектрами поли-MnCIT(4-NH₂Ph)P и поли-FeCIT(4-NH₂Ph)P позволяет подтвердить более высокую концентрацию Mn-комплексов в полученном материале, чем Fe-комплексов.

Морфология и электроактивная поверхность пленок

Согласно данным атомно-силовой микроскопии (рис. 4), поверхность полученных пленок сформирована агломерированными округлыми глобулами. Для пленок поли-FeCIT(4-NH₂Ph)P (рис. 4а, 4г) латеральный размер частиц пленки

составляет от 50 до 70 нм, наиболее часто встречаются частицы с латеральным размером около 60 нм. Для пленки поли-MnCIT(4-NH₂Ph)P (рис. 4б, 4д) характерный размер глобул составляет 50–90 нм. При формировании Fe–Mn-биметаллического композита на основе аминифенилпорфиринов размер зерен становится достаточно малым и не может быть статистически обработан на имеющемся уровне разрешения (рис. 4в, 4е). Хорошее согласие топографического изображения поверхности пленки и картины фазового контраста указывает на химическую однородность полученных пленок. Средняя шероховатость пленок (анализируемая область 5 × 5 мкм) составила 4.8 нм

Таблица 3. Площадь электроактивной поверхности исследуемых электродов

Поверхность	Электроактивная площадь, см ²
Углеродистый графит	0.044 ± 0.002
Поли-FeCIT(4-NH ₂ Ph)P	0.052 ± 0.006
Поли-MnCIT(4-NH ₂ Ph)P	0.040 ± 0.002
Композит поли-(MnCIT(4-NH ₂ Ph)P + FeCIT(4-NH ₂ Ph)P)	0.063 ± 0.010

для поли-FeCIT(4-NH₂Ph)P, 22 нм для поли-MnCIT(4-NH₂Ph)P и 4.1 нм для композита поли-(FeCIT(4-NH₂Ph)P + MnCIT(4-NH₂Ph)P). Достаточно низкая шероховатость пленок позволяет считать их гладкими при исследовании процессов электровосстановления кислорода методом вращающегося дискового электрода. Однако различия в морфологии поверхности могут повлиять на кинетику электродной реакции и/или на площадь электроактивной поверхности полученных материалов.

Электроактивная поверхность была определена в серии экспериментов для пяти образцов пленок поли-FeCIT(4-NH₂Ph)P, поли-MnCIT(4-NH₂Ph)P и композита. Согласно полученным данным (табл. 3), электроактивная поверхность электрода снижается в случае осаждения на него поли-MnCIT(4-NH₂Ph)P. При осаждении поли-FeCIT(4-NH₂Ph)P или композита электроактивная поверхность возрастает. Наибольшую электроактивную поверхность имеют пленки композита. При этом, площадь электроактивной поверхности полученных на углеродистом графите пленок не более чем на 40% превосходит электроактивную поверхность исходного углеродистого электрода.

Электровосстановление кислорода на полученных материалах

Наблюдение процесса электровосстановления кислорода на вращающемся дисковом электроде (рис. 5а) показало, что для полученных материалов на основе порфиринов (кривые 2–4) волна тока смещена в сторону положительных потенциалов по сравнению с углеродистым графитом (кривая 1). Величина плотности тока достигает величины 0.1 мА/см² при потенциалах –0.438 В на углеродистом графите, –0.392 В на пленках поли-FeCIT(4-NH₂Ph)P и поли-MnCIT(4-NH₂Ph)P, –0.371 В на пленке композита поли-(MnCIT(4-NH₂Ph)P + FeCIT(4-NH₂Ph)P). Участки линейных вольтамперограмм (ЛВА), линейные в тафелевских координатах (рис. 5б), так же демонстрируют максимальный сдвиг процесса электровосстановления кислорода в положительную сторону для пленок композита. При этом тафелевский наклон для электровосстановления кислорода на композите имеет минимальную величину. Это указывает на меньшую величину кинетических ограничений в случае наблюдения процесса на композитной пленке.

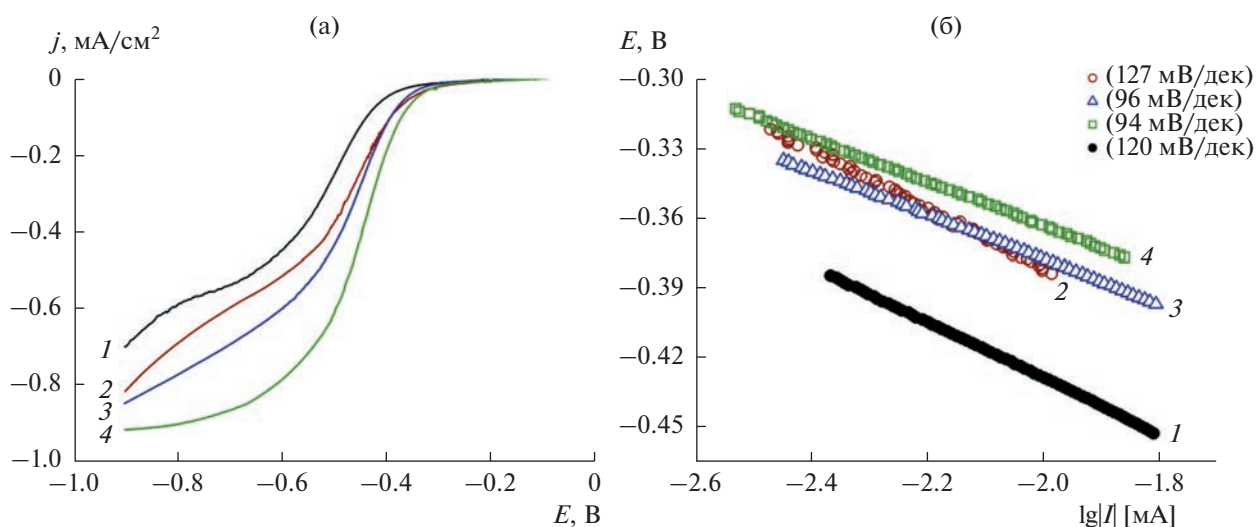


Рис. 5. ЛВА электровосстановления кислорода (а) и линейная в тафелевских координатах область ЛВА процесса электровосстановления кислорода (б) на: углеродистом графите (1), поли-FeCIT(4-NH₂Ph)P (2), поли-MnCIT(4-NH₂Ph)P (3), композите поли-(MnCIT(4-NH₂Ph)P + FeCIT(4-NH₂Ph)P) (4). ЛВА записаны при скорости вращения электрода 500 об/мин.

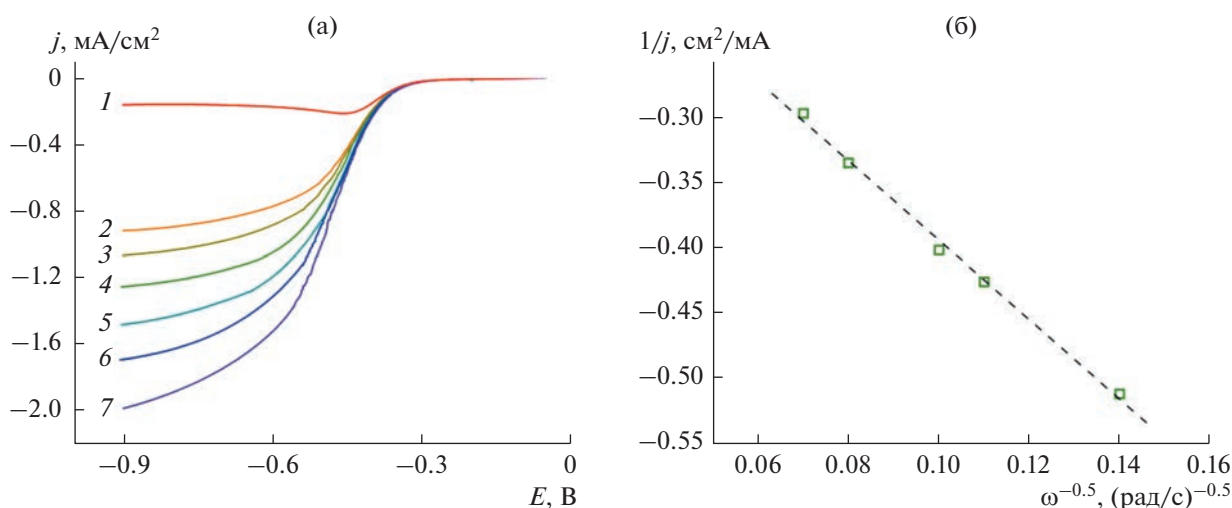


Рис. 6. (а) Влияние скорости вращения рабочего электрода на ЛВА процесса электровосстановления кислорода на композите поли-(MnClT(4-NH₂Ph)P + FeClT(4-NH₂Ph)P). Кривая 1 – без вращения, кривые 2, 3, 4, 5, 6, 7 – скорость вращения 500, 750, 1000, 1500, 2000, 2500 об./мин соответственно. Скорость изменения потенциала 10 мВ/с. (б) Зависимость обратной плотности ($1/j$) от квадратного корня обратной скорости вращения ($\omega^{-0.5}$) для процесса электровосстановления кислорода на композите поли-(MnClT(4-NH₂Ph)P + FeClT(4-NH₂Ph)P) при потенциале -0.9 В.

При увеличении скорости вращения электрода плотность тока электровосстановления кислорода (рис. 6а) увеличивается. Зависимость обратной плотности ($1/j$) от квадратного корня обратной скорости вращения ($\omega^{-0.5}$) линейна (рис. 6б) для области потенциалов от -0.6 до -0.9 В, что позволяет оценить эффективное число переносимых электронов и плотность кинетического тока

при потенциале выхода ЛВА на предельные токи и вблизи него (табл. 4).

Статистические характеристики выполненных расчетов позволяют прийти к заключению, что оценка эффективного числа переносимых электронов (n_{eff}) имеет гораздо меньшую относительную погрешность, чем оценка плотности кинетического тока (j_k). При этом тенденции в

Таблица 4. Плотность кинетического тока (j_k) и эффективное число переносимых электронов (n_{eff}) для процесса электровосстановления кислорода в 0.1 М КОН на различных поверхностях

Поверхность	E , В	j_k , mA/cm ²	n_{eff}
Углеситалл	-0.8	-0.73 ± 0.02	2.41 ± 0.08
	-0.9	-2.00 ± 0.20	2.06 ± 0.02
Поли-Fe(III)ClT(4-NH ₂ Ph)P	-0.6	—*	1.98 ± 0.21
	-0.7	—*	2.24 ± 0.18
	-0.8	-9.0^{**}	2.87 ± 0.21
	-0.9	-9.7^{**}	3.45 ± 0.18
Поли-Mn(III)ClT(4-NH ₂ Ph)P	-0.6	-1.95^{**}	3.83 ± 0.20
	-0.7	-3.12^{**}	3.47 ± 0.20
	-0.8	-4.85^{**}	3.53 ± 0.20
	-0.9	-6.58^{**}	3.76 ± 0.20
Композит поли-(Mn(III)ClT(4-NH ₂ Ph)P + Fe(III)ClT(4-NH ₂ Ph)P)	-0.6	-5.5^{**}	3.52 ± 0.20
	-0.7	-9.9^{**}	3.57 ± 0.20
	-0.8	-18.7^{**}	3.57 ± 0.20
	-0.9	-22.0^{**}	3.67 ± 0.20

* Статистическая погрешность расчета j_k^{-1} сопоставима с рассчитанной величиной j_k^{-1} .

** Статистическая погрешность расчета j_k^{-1} около 50%.

изменении кинетического тока электровосстановления кислорода при переходе от одной поверхности к другой или от одного потенциала к другому прослеживаются достаточно надежно. Наименьшая величина j_k наблюдается на углесталловом электроде, наибольшая на композите поли-(MnCIT(4-NH₂Ph)P + FeCIT(4-NH₂Ph)P), при возрастании перенапряжения плотность кинетического тока увеличивается. Величина n_{eff} для процесса электровосстановления кислорода на углесталловом электроде близка к 2, что типично для углеродных материалов [45]. Параметр n_{eff} для процесса электровосстановления кислорода на пленках поли-(MnCIT(4-NH₂Ph)P и композита поли-(MnCIT(4-NH₂Ph)P + FeCIT(4-NH₂Ph)P) изменяется незначительно с изменением потенциала и может быть принят равным 3.65 ± 0.2 для пленок на основе Mn(III)-комплекса порфирина и 3.56 ± 0.2 для композита. Механизм электровосстановления кислорода на пленках поли-FeCIT(4-NH₂Ph)P изменяется при увеличении перенапряжения, в результате величина n_{eff} возрастает от 1.98 ± 0.21 при -0.6 В до 3.45 ± 0.18 при -0.9 В. Такие значения величины n_{eff} могут быть объяснены конкуренцией между четырехэлектронным электровосстановлением (константа k_1 , схема 1) и серией двухэлектронных (константы k_2 и k_3 , схема 1) [45–47].

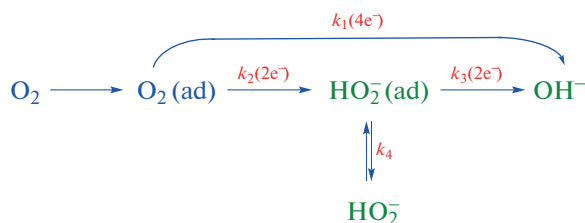
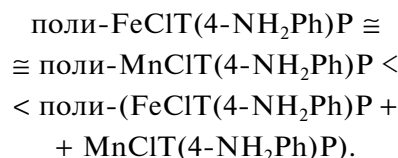


Схема 1. Схема превращений и продукты электровосстановления кислорода в щелочной среде.

Вариации формы ЛВА для разных поверхностей могут быть объяснены изменением величин констант k_1 , k_2 , k_3 , k_4 (схема 1) и различным влиянием потенциала на эти кинетические параметры.

Мы полагаем, что сравнивать активность материалов в реакции электровосстановления кислорода имеет смысл только при условии близких механизмов реакции. Изменение эффективного числа электронов на одном из материалов затрудняет сопоставление активности исследуемых материалов в реакции электровосстановления кислорода. При потенциале -0.9 В значения эффективного числа переносимых электронов близки (табл. 4), что позволяет провести корректное сопоставление. Величина кинетического тока характеризует скорость протекания электрохимической реакции. Полученные результаты не позволяют сомневаться в различной скорости электрохимиче-

ской стадии на исследуемых материалах. Снижение перенапряжения реакции электровосстановления кислорода, изменение наклона в тафелевских координатах для кинетической области вольтамперограмм и изменение кинетических токов свидетельствуют, что энергетика и кинетика реакции электровосстановления кислорода на полученных пленках заметно лучше, чем на исходном углесталле. Такие изменения могут быть обозначены как каталитический эффект и проинтерпретированы в виде ряда активности материала в реакции электровосстановления кислорода:



Для исследованных в данной статье металлопорфиринов, биметаллический композит демонстрирует более высокую активность в реакции электровосстановления кислорода, чем материалы на основе индивидуальных порфиринов.

Возможным объяснением этого эффекта может послужить следующее рассуждение. При электроосаждении композитов Fe- и Mn-металлоцентры “случайным” образом встраиваются в полимерную цепь, которая “случайным” образом укладывается в полимерную пленку. В результате, на поверхности материала получается более разнообразный “коктейль” каталитических центров, чем на поверхности материалов на основе индивидуальных порфиринов. Положительная роль “коктейля” каталитических центров для протекания разнообразных каталитических реакций [48] позволяет ожидать более высокую вероятность формирования каталитического центра с оптимальной электронной структурой для протекания реакции электровосстановления кислорода для поверхности композита, чем для поверхности пленок индивидуальных порфиринов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты настоящего исследования показали, что биметаллические композиты могут быть получены на основе металлокомплексов аминфенилпорфиринов методом иницированной супероксидом электрохимической полимеризации. Пленки композитов продемонстрировали более высокую каталитическую активность в реакции электровосстановления кислорода в щелочной среде. Более высокая каталитическая активность биметаллических систем может быть объяснена на основе концепции поверхностного “коктейля” каталитически активных центров. Мы полагаем, что наличие удобного метода формирования композитов позволит продвинуться в разработке

высокоэффективных катализаторов на основе биметаллических систем.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования “Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований” (ИХР РАН, г. Иваново).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-23-00868.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Liu, K.-G., Sharifzadeh, Z., Rouhani, F., Ghorbanloo, M., and Morsali, A., Metal-organic framework composites as green/sustainable catalysts, *Coord. Chem. Rev.*, 2021, vol. 436, p. 213827.
- Peng, L. and Wei, Z., Catalyst engineering for electrochemical energy conversion from water to water: water electrolysis and the hydrogen fuel cell, *Engineering*, 2020, vol. 6, p. 653.
- Kavanagh, P., On the use of surface confined molecular catalysts in fuel cell development, *Current Opinion in Electrochem.*, 2021, vol. 29, p. 100765.
- Wei, H., Tan, A., Hu, S., Piao, J., and Fu, Z., Efficient spinel iron-cobalt oxide/nitrogen-doped ordered mesoporous carbon catalyst for rechargeable zinc-air batteries, *Chinese J. Catalysis*, 2021, vol. 42, p. 1451.
- Ganiyu, S.O., Martínez-Huitle, C.A., and Oturan, M.A., Electrochemical advanced oxidation processes for wastewater treatment: Advances in formation and detection of reactive species and mechanisms, *Current Opinion in Electrochem.*, 2021, vol. 27, p. 100678.
- Zhang, X., Wasson, M.C., Shayan, M., Berdichevsky, E.K., Ricardo-Noordberg, J., Singh, Z., Papazyan, E.K., Castro, A.J., Marino, P., Ajayan, Z., Chen, Z., Islamoglu, T., Howarth, A.J., Liu, Y., Majewski, M.B., Katz, M.J., Mondloch, J.E., and Farha, O.K., A historical perspective on porphyrin-based metal-organic frameworks and their applications, *Coord. Chem. Rev.*, 2021, vol. 429, p. 213615.
- Feng, L., Wang, K.-Y., Joseph E., and Zhou, H.-C., Catalytic Porphyrin Framework, *Compounds Trends in Chem.*, 2020, vol. 2, p. 555.
- Ji, W., Wang, T.-X., Ding, X., Lei, S., and Han, B.-H., Porphyrin- and phthalocyanine-based porous organic polymers: From synthesis to application, *Coord. Chem. Rev.*, 2021, vol. 439, p. 213875.
- Hikal, W.M. and Harmon, H.J., Photocatalytic self-assembled solid porphyrin microcrystals from water-soluble porphyrins: Synthesis, characterization and application, *Polyhedron*, 2009, vol. 28, p. 113.
- Rebelo, S.L.H., Neves, C.M.B., de Almeida, M.P., Pereira, E., Simoes, M.M.Q., Neves, M.G.P.M.S., de Castro, B., and Medforth, C.J., Binary ionic iron(III) porphyrin nanostructured materials with catalase-like activity, *Appl. Mater. Today*, 2020, vol. 21 p. 100830.
- Gu, S., Marianov, A.N., Zhu, Y., and Jiang, Y., Cobalt porphyrin immobilized on the TiO₂ nanotube electrode for CO₂ electroreduction in aqueous solution, *J. Energy Chem.*, 2021, vol. 55, p. 219.
- Wang, T., Xu, L., Chen, Z., Guo, L., Zhang, Y., Li, R., and Peng, T., Central site regulation of cobalt porphyrin conjugated polymer to give highly active and selective CO₂ reduction to CO in aqueous solution, *Appl. Catal., B: Environmental*, 2021, vol. 291, p. 120128.
- Zhang, Q., Wang, Y., Wang, Y., Yang, S., Wu, X., Lv, B., Wang, N., Gao, Y., Xu, X., Lei, H., and Cao, R., Electropolymerization of cobalt porphyrins and corroles for the oxygen evolution reaction, *Chin. Chem. Lett.*, 2021, vol. 32, p. 3807.
- Charisiadis, A., Glymenaki, E., Planchat, A., Margiola, S., Lavergne-Bril, A.-C., Nikoloudakis, E., Nikolaou, V., Charalambidis, G., Coutsolelos, A.G., and Odobel, F., Photoelectrochemical properties of dyads composed of porphyrin/ ruthenium catalyst grafted on metal oxide semiconductors, *Dyes and Pigments*, 2021, vol. 185, p. 108908.
- Schaming, D. and Ruhlmann, L., *Electrosynthesis of Oligo- and Polyporphyrins Based on Oxidative Coupling of Macrocycles in “Electrochemistry of N₄ Macrocyclic Metal Complexes Volume 2: Biomimesis, Electroanalysis and Electrosynthesis of MN₄ Metal Complexes”*, Zagal, J. H. and Bedioui, F. eds., Springer, 2016, p. 395.
- Carballo, R.R., Campodall’Orto, V., and Rezzano, I.N., Supported bimetallic polymers of porphyrins as new heterogeneous catalyst, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2008, vol. 280, p. 156.
- Hamer, M., Carballo, R.R., Cid, N., and Rezzano, I.N., Study of the electron transfer properties of nanostructured bimetallic films of polymerized porphyrins, *Electrochim. Acta*, 2012, vol. 78, p. 302.
- Kuzmin, S.M., Chulovskaya, S.A., and Parfenyuk, V.I., Superoxide-assisted electrochemical deposition of Mn-aminophenyl porphyrins: Process characteristics and properties of the films, *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 292, p. 256.
- Friedman, A., Saltsman, I., Gross, Z., and Elbaz, L., Electropolymerization of PGM-free molecular catalyst for formation of 3D structures with high density of catalytic sites, *Electrochim. Acta*, 2019, vol. 310, p. 13.
- Wang, A., Cheng, L., Shen, X., Zhu, W., and Li, L., Mechanistic insight on porphyrin based porous titanium coordination polymer as efficient bifunctional electrocatalyst for hydrogen and oxygen evolution reactions, *Dyes and Pigments*, 2020, vol. 181, p. 108568.
- Bruller, S., Liang, H.-W., Kramm, U.I., Krumpfer, J.W., Feng, X., and Klaus Mullen, Bimetallic porous porphyrin polymer-derived nonprecious metal electrocatalysts for oxygen reduction reactions, *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, p. 23799.
- Chen, S.-M., Chen, Y.-L., and Thangamuthu, R., Electropolymerization of iron tetra(o-aminophenyl) porphyrin from aqueous solution and the electrocatalytic behavior of modified electrode, *J. Solid State Electrochem.*, 2007, vol. 11, p. 1441.
- Ren, J., Yan, W., Liu, X., Wang, F., Xing, Q., Xiao, Z., Liu, H., Chen, Y., and Li, X., Porphyrin polymer-derived single-atom Fe assisted by Fe₂O₃ with oxygen vacancy for efficient oxygen reduction reaction, *Appl. Surf. Sci.*, 2022, vol. 592, p. 153301.

24. Attatsi, I.K., Zhu, W., and Liang, X., Surface molecular engineering of axial-exchanged Fe(III)Cl- and Mn(III)Cl-porphyrins towards enhanced electrocatalytic ORRs and OERs, *Inorg. Chim. Acta*, 2020, vol. 507, p. 19584.
25. Mourzina, Y.G. and Offenhäusser, A., Electrochemical properties and biomimetic activity of water-soluble meso-substituted Mn(III) porphyrin complexes in the electrocatalytic reduction of hydrogen peroxide, *J. Electroanal. Chem.*, 2020, vol. 866, p. 114159.
26. Martins, M.B.M.S., Corrêa, G.A., Moniz, T., Medforth, C.J., de Castro, B., and Rebelo, S.L.H., Nanostructured binuclear Fe(III) and Mn(III) porphyrin materials: tuning the mimics of catalase and peroxidase activity, *J. Catal.*, 2023, vol. 419, p. 125.
27. Fu, X., Zhang, L., Zhu, X., Zhu, S., Min, Y., Xu, Q., and Li, Q., Trace Mn-doped on highly dispersed Fe/Mn-SNC ultrathin carbon nanosheets for efficient oxygen reduction reaction, *Appl. Surf. Sci.*, 2023, vol. 613, p. 156087.
28. Kuzmin, S.M., Chulovskaya, S.A., Koifman, O.I., and Parfenyuk, V.I., Poly-porphyrin electrocatalytic films obtained via new superoxide-assisted electrochemical deposition method, *Electrochem. Commun.*, 2017, vol. 83, p. 28.
29. Semeikin, A.S., Koifman, O.I., and Berezin, B.D., Synthesis of tetraphenylporphyrins with active groups in the phenyl rings. I. Preparation of tetrakis(4-aminophenyl)porphyrin, *Chem. Heterocycl. Compd.*, 1982, vol. 18, p. 1046.
30. Ormond, A.B. and Freeman, H.S., Effects of substituents on the photophysical properties of symmetrical porphyrins, *Dyes and Pigments*, 2013, vol. 96, p. 440.
31. Kuzmin, S.M., Chulovskaya, S.A., and Parfenyuk, V.I., Effect of substituent structure on formation and properties of poly-hydroxyphenyl porphyrin films obtained by superoxide-assisted method, *Electrochim. Acta*, 2020, vol. 342, p. 136064.
32. Kuzmin, S.M., Chulovskaya, S.A., and Parfenyuk, V.I., Highly conductive polyporphyrin films obtained by superoxide-assisted electropolymerization of para-aminophenyl porphyrin, *Mater. Chem. Phys.*, 2020, vol. 241, p. 12239.
33. Kuzmin, S.M., Chulovskaya, S.A., Dmitrieva, O.A., Mamardashvili, N.Z., Koifman, O.I., and Parfenyuk, V.I., 2H-5,10,15,20-tetrakis(3-aminophenyl)porphyrin films: electrochemical formation and catalyst property testing, *J. Electroanal. Chem.*, 2022, vol. 918, p. 116476.
34. Кузьмин, С.М., Чуловская, С.А., Парфеньюк, В.И. Кинетика индуцированного осаждения пленок на основе тетраакис(4-аминофенил)порфирина. *Электрохимия*. 2020. Т. 56. С. 347. [Kuzmin, S.M., Chulovskaya, S.A., and Parfenyuk, V.I., Kinetics of Induced Deposition of Films Based on Tetrakis(4-Aminophenyl)Porphyrin, *Russ. J. Electrochem.*, 2020, vol. 56, p. 321.]
35. Zhu, P. and Zhao, Y., Cyclic voltammetry measurements of electroactive surface area of porous nickel: Peak current and peak charge methods and diffusion layer effect, *Mater. Chem. Phys.*, 2019, vol. 233, p. 60.
36. Smith, R.E., Davies, T.J., Baynes, N.d.B., and Nichols, R.J., The electrochemical characterisation of graphite felts, *J. Electroanal. Chem.*, 2015, vol. 747, p. 29.
37. Brett, C.M.A. and Brett, A.M.O., *Electrochemistry – Principles, methods and applications*, Oxford: Oxford Univer. Press, 1993. 427 p.
38. Zhang, J. (Eds.) *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers*, Springer, 2008, p. 89–109.
39. Парфеньюк, В.И., Чуловская, С.А., Кузьмин, С.М., Койфман, О.И. Особенности формирования пленочных материалов на основе аминофенилпорфирина. *Изв. Акад. наук. Сер. хим.* 2022. Т. 71. С. 1921. [Parfenyuk, V.I., Kuzmin, S.M., Chulovskaya, S.A., and Koifman, O.I., Aminophenylporphyrin-based film materials: peculiar features of formation, *Russ. Chem. Bull.*, 2022, vol. 71, p. 1921.]
40. Kuzmin, S.M., Chulovskaya, S.A., and Parfenyuk, V.I., Scan rate effect on superoxide-assisted electrochemical deposition of 2H-5,10,15,20-tetrakis(3-aminophenyl)porphyrin films. *Electrochim. Acta*, 2022, vol. 425, p. 140742.
41. Spiro, T.G., Zgierski, M.Z., and Kozlowski, P.M., Stereoelectronic factors in CO, NO and O₂ binding to heme from vibrational spectroscopy and DFT analysis, *Coord. Chem. Rev.*, 2001, vols. 219–221, p. 923.
42. Tsuda, M. and Kasai, H., Imidazole ligand effect on O₂ interaction with metalloporphyrins, *Surf. Sci.*, 2007, vol. 601, p. 5200.
43. Овченко, Е.Н., Ключева, М.Е., Ломова, Т.Н. Координация пиридина на марганец(III)порфиринах. влияние множественного функционального замещения в порфирине. *Журн. неорг. химии*. 2017. Т. 62. С. 1490. [Ovchenkova, E.N., Klyueva, M.E., and Lomova, T.N., Ppyridine coordination to manganese(III) porphyrins: the effect of multiple functional substitution in porphyrin, *Russ. J. Inorganic Chem.*, 2017, vol. 62, p. 1483.]
44. Thandiayyakone, V., Murugan, A., Ravikumar, C.R., Rajkumar, T., Thillai Arasu, P., Yadav, H.S., and Kotteeswaran, P., Studies on redox and axial ligand properties of Meso-Mn(III) porphyrin by cyclic voltammetry and UV-Visible spectrophotometry, *Mater. Today: Proceedings*, 2021, vol. 47, p. 933.
45. Taylor, R.J. and Humffray, A.A., Electrochemical studies on glassy carbon electrodes: II. Oxygen reduction in solutions of high pH (pH > 10), *J. Electroanal. Chem. Interfac. Electrochem.*, 1975, vol. 64, p. 63.
46. Masa, J., Ozoemena, K., Schuhmann, W., and Zagal, J.H., Oxygen reduction reaction using N4-metallomacrocyclic catalysts: fundamentals on rational catalyst design, *J. Porphyr. Phthalocyanines*, 2012, vol. 16, p. 762.
47. Tryk, D.A., Cabrera, C.R., Fujishima, A., and Spataru, N., *Oxygen electroreduction on carbon materials*, in: *Fundamental Understanding of Electrode Processes in Memory of Professor Ernest B. Yeager*, Prakash, J., Chu, D., Scherson, D., Enayetullah, M., Tae Bae, I. eds., The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, New Jersey, 2005. 45 p.
48. Eremin, D.B. and Ananikov, V.P., Understanding active species in catalytic transformations: From molecular catalysis to nanoparticles, leaching, “Cocktails” of catalysts and dynamic systems, *Coord. Chem. Rev.*, 2017, vol. 346, p. 2.