АНОТАЦІЯ

Зудіна Л.В. Доповані Fe^{2+}, Co^{2+}, NH_4^+ продукти електрокристалізації системи Mn(IV) з флуоровмісних електролітів: склад – структура – властивості. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису. Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук (доктора філософії) за спеціальністю 102 «Хімія». — Національний авіаційний університет, Спеціалізована вчена рада Національного авіаційного університету МОН України. – Київ, 2021. – 215 с.

В роботі розглянута тріада склад — структура — функціональна властивість манган(IV) оксидів, допованих M(I, II) зарядними катіонами у складі флуоридного електроліту електрокристалізації. Систему катіонів M(I) = NH_4^+; M(II) = Co^{2+}, Fe^{2+} досліджували для скринінгу електрокаталітичної активності продуктів електрокристалізації в реакції відновлення кисню в 0,3М КОН. Індукована допуванням комбінація фазових станів та додаткова дефектність структури мали вплив на функціональність. Встановлено, що катіон амонію є темплатом голандитної фазової компоненти в присутності M(II), а Co^{2+}, $Fe^{2+/3+}$ здатні до ізоморфного гетеровалентного заміщення в структурі рамсделіту. Методом ЦВА показано наявність додаткового повільного процесу окиснення, ймовірно, твердофазного, що зумовлює шлях топохімічної трансформації у голандитну фазу у присутності катіону NH_4^+. Проведено характеризацію оксидів методами SEM, XRD, FTIR, EPR, Mossbauer спектроскопії, потенціометричного титрування. Встановлено деякі аспекти кінетики електрокаталітичного відновлення та вивільнення кисню на досліджуваних допованих композитних оксидних електрокаталізаторах. В тому числі, струми обміну, перенапруга тощо. Вивчено кореляції функціональності з вмістом допант-іонів, кількістю поверхневих ОН-груп, вмістом катіонних вакансій, дефектами структурного вростання.

Ключові слова: оксидні матеріали Мангану(IV), електролітичне допування, анодне електроосадження, електрокаталізатор, реакція електровідновлення кисню, реакція вивільнення кисню.

ABSTRACT

Zudina L.V. Doped Fe^{2+}, Co^{2+}, NH_4^+ products of electrocrystallization of the Mn (IV) system from fluorine-containing electrolytes: composition - structure – properties. – Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.The dissertation on competition of a scientific degree of the candidate of chemical sciences (doctor of philosophy) on a specialty 102 "Chemistry". – National Aviation University, Specialized Academic Council of the National Aviation University of the Ministry of Education and Science of Ukraine. – Kyiv, 2021. – 202 p.

The triad composition - structure - functional property of manganese(IV) oxides doped with M(I, II) charging cations in the composition of the fluoride electrolyte of electrocrystallization is considered in the work. System of cations M(I) = NH_4^+; M(II) = Co^{2+}, Fe^{2+} was investigated to screen the electrocatalytic activity of electrocrystallization products in the oxygen reduction reaction in 0.3M KOH. The doping-induced combination of phase states and additional structural defects affected the functionality. It was found that the ammonium cation is a template of the golandite phase component in the presence of M(II), and Co^{2+}, $Fe^{2+/3+}$ are capable of isomorphic heterovalent substitution in the structure of ramsdellite. The CVA method showed the presence of an additional slow oxidation process, probably solid-phase, which determines the path of topochemical transformation into the golandite phase in the presence of the NH_4^+ cation. The oxides are characterized by SEM, XRD, FTIR, EPR, Mossbauer spectroscopy, potentiometric titration. Some aspects of the kinetics of electrocatalytic reduction and oxygen release on the investigated doped composite oxide electrocatalysts have been established. Including, exchange currents, overvoltage, etc. The correlations of functionality with

the content of dopant ions, the number of surface OH^- -groups, the content of cationic vacancies, structural ingrowth defects were studied.

Key words: manganese(IV) oxide materials, electrolytic doping, anodic electrodeposition, electrocatalyst, oxygen reduction reaction, oxygen evolution reaction.

Список публікацій здобувача

- в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. G.V.Sokolsky, Effects of electrolyte doping on electrodeposited nanostructured manganese oxide and chromium oxide / G.V.Sokolsky, Ye.I.Boldyrev, N.D.Ivanova, S.V.Ivanov, G.Ya.Kolbasov, G.Lazzara, **L.V.Zudina,** N.V.Gayuk, S.V.Chivikov // Surface and Coatings Technology - Volume 400, 25 October 2020, 126211 (*планування та виконання експерименту*, **Scopus**)*;*

2. G. Sokolsky, ORR electrocatalysis study by Cr^{3+}, Fe^{2+}, Co^{2+} -doped manganese(IV) oxides / G. Sokolsky, **L. Zudina**, E. Boldyrev, O. Miroshnikov, N. Gauk, Kiporenko O. // Acta Physica Polonica A, №4, vol. 133 (2018), P. 1097 - 1102 *(експеримент, участь у аналізі даних та інтерпретації результатів,* **Scopus***);*

3. **Zudina L.V.,** Electrochemically NH_4^+-doped manganese dioxide with α-MnO_2 phase component as a prospective oxygen electroreduction electrode / **L.V. Zudina,** G.V. Sokolsky, E.I. Boldyrev // Перспективні матеріали та процеси в технічній електрохімії: монографія / Київ: КНУТД. — 2016. — С. 87 - 91 *(участь у написанні статті);*

4. Zudina L.V., ORR study on Fe – and Co – doped manganese dioxide with ramsdellite structure / **Zudina L.V.,** Sokolsky G.V., Boldyrev E.I., Gaiuk N.V. // Promising materials and processes in applied electrochemistry: monograph / КНУТД. Київ, 2017. – С. 42 - 48 (*планування та виконання експерименту, участь у інтерпретації результатів та написанні статті*);

5. **L. Zudina,** Toward bifunctional doped MnO_2 oxygen electrocatalyst / G. Sokolsky, **L. Zudina,** E. Boldyrev, N. Gauk // Promising materials and processes

in applied electrochemistry: monograph / КНУТД. Київ, 2018. — С. 64 - 70 (*планування та виконання експерименту, участь у інтерпретації результатів та написанні статті*);

6. G.V.Sokolsky, Nanodimension of crystallites and properties of M^+-doped manganese(IV) oxide materials as prospective air – electrodes / G.V.Sokolsky, E.I. Boldyrev, O.M. Miroshnikov, O.S. Muratov, **L.V. Zudina,** T.V. Tomila, N.V. Shovkun // Наноструктурные материалы -2016: Беларусь – Россия – Украина: НАНО – 2016: материалы V Междунар. науч. конф., Минск, 22-25 нояб. 2016г. / ред. сов: П.А.Витязь (пред.) [и др.]. – Минск: Беларуская навука, 2016. — С. 447 – 449 (*участь у експерименті, інтерпретації результатів та написання статті, представлення на конференції*);

7. G. Sokolsky, Oxygen Electrocatalysis by Electrolytically Doped Manganese (IV) Oxides / G. Sokolsky, **L. Zudina,** O. Miroshnikov, E. Boldyrev // Book of Abstracts International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications «OMEE-2017», 29 травня – 2 червня, 2017р., - Львів, Україна: Видавництво Львівської політехніки, 2017. – С. 246 (*участь у експерименті, інтерпретації результатів та написання статті, представлення на конференції*);

8. Sokolsky, Georgii. Thin film Cr – Co nanocomposite oxide materials obtained by electrodeposition from fluorinecontaining electrolytes / Georgii Sokolsky, **Luiza Zudina,** Oleksii Muratov, Eugenii Boldyrev // Материали II Всеукраїнської науково – практичної конференції «Актуальні проблеми хімії та хімічної технології», 21 – 23 листопада 2016р. – К.: НУХТ, 2016 р. — С. 128 – 129 (*участь у написанні статті*);

9. Georgii Sokolsky, Phase Composition and Voltammetric Behavior of Doped and Nanostructured Manganese(IV) Oxides in Alkaline Saturated by Oxygen Medium / Georgii Sokolsky, **Luiza Zudina,** Oleg Miroshnikov, Natalya Shovkun, Jelyzaveta Smirnova, Eugenii Boldyrev // Материали II Всеукраїнської науково – практичної конференції «Актуальні проблеми хімії та хімічної технології»,

21 – 23 листопада 2016р. – К.: НУХТ, 2016 р. — С. 64 – 65 (*участь у експерименті, інтерпретації результатів та написання статті*);

10. **Luiza Zudina,** Electrocatalysis of O_2 evolving on Fe^{2+}- doped manganese(IV) oxide / **Luiza Zudina,** Georgii Sokolsky // Матеріали 83 міжнародної наукової конференції молодих учених, аспірантів і студентів "Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті", 5–6 квітня 2017 р. – К.: НУХТ, 2017 р. – Ч.2. — С. 439 (*планування та виконання експерименту, участь у інтерпретації результатів та написанні статті*);

11. Georgii Sokolsky, Phase Composition and Voltammetric Behavior of Doped and Nanostructured Manganese(IV) Oxides in Alkaline Saturated by Oxygen Medium / Georgii Sokolsky, **Luiza Zudina,** Oleg Miroshnikov, Natalya Shovkun, Jelyzaveta Smirnova, Eugenii Boldyrev // Матеріали 83 міжнародної наукової конференції молодих учених, аспірантів і студентів "Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті", 5–6 квітня 2017 р. – К.: НУХТ, 2017 р. – Ч.2. — С. 434 (*участь у експерименті, інтерпретації результатів та написання статті*);

12. **L. Zudina,** Catalytic and electrocatalitic properties of doped manganese dioxide and titania / G. Sokolsky, **L. Zudina,** N. Gauk, E. Boldyrev, A. Leonov // Матеріали 84 міжнародної конференції молодих учених, аспірантів і студентів «Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті», 23–24 квітня 2018р. – К.: НУХТ, 2017 р. – Ч.2. — С. 471 (*планування та виконання експерименту, участь у інтерпретації результатів та написанні статті*);

13. G.V.Sokolky, Instruments of electrolytic doping for multifunctional manganese (IV) oxide nanodispersed materials / G.V.Sokolky, **L.V.Zudina,** N.V.Gauk, Нанорозмірні системи: будова, властивості, технології (НАНСИС - 2019): VI Наук. конф. / редкол.: А.Г.Наумовець (та ін.). – Київ, 2019. — С. 46 (*планування та виконання експерименту, участь у інтерпретації результатів та написанні статті*);

14. **L. Zudina,** NH_4^+ - doped Manganese(IV) oxide and MWCNT modified air – electrode materials / G. Sokolsky, **L. Zudina,** V. Trachevsky, E. Boldyrev, A. Marinin // Proceedings of the Fourteenth International Conference of Science and Technology "AVIA-2019″ - Київ, 2019. — С. 26.12 – 26.15 (*планування та виконання експерименту, участь у інтерпретації результатів, написання статті*);

15. Georgii Sokolsky, NH_4^+-templated and co-doped with Fe^{2+} and Co^{2+} at electrodeposition OMS-2 hollandite / Georgii Sokolsky, Olena Chygyrynets, **Luiza Zudina,** Eugenii Boldyrev, Victor Andreev // East West Chemistry Conference Abstract & proceeding book – Palermo, Italy, 2019. – С. 77 – 78 (*планування та виконання експерименту, участь у інтерпретації результатів, написання статті*);

16. **L. Zudina,** Cyclic voltammetry of Al-doped manganese dioxide in alkaline electrolites saturated by oxygen / **L. Zudina,** G. Sokolsky, E. Boldyrev, N. Gauk // Матеріали 84 міжнародної конференції молодих учених, аспірантів і студентів «Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті», 23–24 квітня 2018р. – К.: НУХТ, 2017 р. – Ч.2. — С. 470 (*планування та виконання експерименту, участь у інтерпретації результатів та написанні статті*);

- які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

Основні положення дисертаційної роботи представлено на:

1. I ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry "Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry", КНУТД (Київ, Україна, травень 2016р.);

2. II Всеукраїнській науково–практичній конференції "Актуальні проблеми хімії і хімічної технології", НУХТ (Київ, Україна, 21 – 23 листопада 2016р.);

3. V Международній науковій конференції «Наноструктурные материалы — 2016: Беларусь – Россия – Украина: НАНО – 2016» (Мінськ, Білорусь, 22-25 листопада 2016р.);

4. 83 міжнародній науковій конференції молодих учених, аспірантів і студентів “Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті”, НУХТ (Київ, Україна, 5–6 квітня 2017р.);

5. II ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry “Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry”, КНУТД (Київ, Україна, травень 2017р.);

6. International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications “OMEE-2017”, «Львівська політехніка» (Львів,Україна, 29 травня – 02 червня 2017р.);

7. Royal Society Chemistry Twitter Poster Conference 2018 — (березень 2018р.);

8. 84 міжнародній науковій конференції молодих учених, аспірантів і студентів “Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті”, НУХТ (Київ, Україна, квітень 2018р.);

9. III ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry “Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry”, КНУТД (Київ, Україна, травень 2018р.);

10. Royal Society Chemistry Twitter Poster Conference 2019 — (березень 2019р.);

11. Proceedings of the Fourteenth International Conference of Science and Technology “AVIA-2019″, (Київ, Україна, 23-25 квітня 2019р.);

12. East West Chemistry Conference 2019 (Палермо, Італія, 13-15 листопада 2019 р.);

- які додатково відображають наукові результати дисертації:

1. Sokolsky G.V., Toward TiO_2 — MnO_2 nanocomposite photoelectrodes for organic dye degradation. Sokolsky G.V., Gayuk N.V., Zahornyi M.N., Boldyrev E.I., Zudina L.V., Kamenskaya T.A., Melnik A.I. // Перспективні матеріали та процеси в прикладній електрохімії -2019 : монографія / за заг. ред. В. З. Барсукова. – Київ : КНУТД, 2019. С. 48-60 (планування експерименту);

2. Georgii V. Sokolsky, Photoelectrocatalytic degradation of anino-azodyes by titanium dioxide with surface states of Ti^{3+} / Georgii V. Sokolsky, Maksym N. Zahornyi, Tatyana. F. Lobunets, Nadiya I. Tyschenko, Alexander. V. Shyrokov, Andrey V. Ragulya, Serhii V. Ivanov, Nadezhda V. Gayuk, Vladimir E. Sokol'skii, **Luiza V. Zudina** // Journal of Chemistry and Technologies. 2019. Vol 27, No 2. P. 130-140 (*планування та виконання експерименту*).