

**ФАЗЫ РУДДЛЕСДЕНА — ПОППЕРА  $\text{LaSrM}_{1-x}^1\text{M}_x^2\text{O}_{4\pm\delta}$   
( $\text{M}^1, \text{M}^2$ –Fe, Co, Ni) КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОР  
РЕАКЦИЙ ВЫДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА И ОКИСЛЕНИЯ МОЧЕВИНЫ**

П.А. Сеницын<sup>1</sup>  
В.В. Кузнецов<sup>2,3</sup>  
С.В. Левченко<sup>1</sup>  
Ю.М. Аверина<sup>2</sup>  
В.С. Болдырев<sup>4</sup>

sin\_pav@mail.ru  
vitkuzn1@mail.ru  
s.levchenko@skoltech.ru  
averinajm@mail.ru  
boldyrev.v.s@bmstu.ru

<sup>1</sup> Сколковский институт науки и технологий, Москва, Российская Федерация

<sup>2</sup> РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Российская Федерация

<sup>3</sup> ИФХЭ РАН, Москва, Российская Федерация

<sup>4</sup> МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация

---

**Аннотация**

Фазы Руддлесдена — Поппера  $\text{LaSrM}_{1-x}^1\text{M}_x^2\text{O}_{4\pm\delta}$  ( $\text{M}^1, \text{M}^2$ –Fe, Co, Ni) обладают высокой каталитической активностью в анодной области потенциалов. Вследствие низкого перенапряжения реакции выделения кислорода их можно использовать в качестве анодных материалов в процессе электрохимического получения водорода. Установлено, что оксиды Руддлесдена — Поппера, полученные спрей-пироллизом водных растворов, которые содержат нитраты соответствующих металлов, обладают высокой фазовой чистотой и воспроизводимыми электрохимическими свойствами. Их каталитическая активность в реакции выделения кислорода снижается в ряду  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_4$  (LSNF) >  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_4$  (LSCF)  $\approx$   $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$  (LSCN), т. е. наиболее активны содержащие соединения железа катализаторы. Еще один подход, позволяющий снизить напряжение на электролизере, — замена реакции выделения кислорода реакцией, протекающей при менее положительном значении электродного потенциала, например, реакцией электрохимического окисления мочевины. Каталитическая активность фаз Руддлесдена — Поппера в реакции электрохимического окисления мочевины уменьшается

**Ключевые слова**

*Перовскиты, фазы Руддлесдена — Поппера, электролитическое получение водорода, выделение кислорода, окисление мочевины*

в ряду LSCF > LSCN > LSNF. Резкое снижение токов реакции электрохимического окисления мочевины во времени, происходящее в потенциостатических условиях, связано с образованием у поверхности электрода слоя нерастворимых карбонатов, которые являются продуктами окисления мочевины. Ингибирующий эффект карбонатов может быть существенно снижен за счет увеличения их растворимости в растворах, подвергаемых электролизу, что может быть осуществлено заменой растворов КОН растворами CsOH или нагревом растворов КОН. Установлено, что стабильное во времени электроокисление мочевины возможно при температуре более 60 °С, что соответствует режиму работы промышленных фильтр-прессных электролизеров

Поступила 17.11.2023

Принята 14.01.2024

© Автор(ы), 2024

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 21-13-00419)*

**Введение.** Электролиз водных сред — практически единственный способ получения особо чистого водорода, необходимого для работы низкотемпературных топливных элементов и других приложений [1, 2]. Несмотря на это, в настоящее время не более 4 % водорода в мире производится электролитическим методом<sup>1</sup>. Причиной этого являются высокие затраты энергии на получение водорода электролизом. Теоретическое напряжение разложения воды составляет 1,229 В ( $T = 298,15$  К). Фактическое напряжение на электролизере существенно выше вследствие падения напряжения в мембране (диафрагме) и больших по абсолютному значению перенапряжений катодной и анодной реакций. Баланс напряжений на электролизере может быть выражен следующим уравнением [3]:

$$U = E + |\eta_{\text{кат}}| + \eta_{\text{ан}} + IR, \quad (1)$$

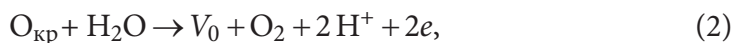
где  $E$  — термодинамическое значение напряжения разложения воды;  $\eta_{\text{ан}}$ ,  $|\eta_{\text{кат}}|$  — абсолютные значения перенапряжений анодной (выделение кислорода) и катодной (выделение водорода) реакций;  $IR$  — омическое падение напряжения, которое происходит в мембране (диафрагме). Для снижения энергетических затрат на электролиз воды предложено несколько подходов, которые будут рассмотрены ниже.

<sup>1</sup> Technology roadmap — hydrogen and fuel cells. *iea.org*.

URL: <https://www.iea.org/reports/technology-roadmap-hydrogen-and-fuel-cells> (дата обращения: 15.10.2024).

Некоторого снижения напряжения на электролизе удастся добиться, проводя электролиз под давлением [3, 4]. Сокращение энергозатрат при увеличении давления в системе в основном достигается за счет снижения газонаполнения электролита и уменьшения перенапряжений катодной и анодной реакций (1). В то же время термодинамическое напряжение разложения воды при увеличении давления несколько возрастает, хотя этот эффект и незначителен: повышение давления на 10 атм приводит к увеличению напряжения  $E$  всего на 50 мВ. Электролиз под давлением имеет недостатки, к которым можно отнести довольно сложную конструкцию электролизера и увеличение растворимости газов в электролите при повышении давления, что приводит к снижению выхода водорода по току.

Существенное уменьшение энергозатрат на электролитическое получение водорода при атмосферном давлении может быть достигнуто применением электрокаталитически активных материалов, снижающих перенапряжение катодной и анодной реакций. В качестве материала анода при электролизе щелочных растворов перспективно применение оксидных материалов: шпинелей [5] и перовскитов [6, 7]. Каталитическое действие перовскитов на электрохимическое выделение водорода в щелочных растворах связывают с взаимодействием оксид-ионов перовскита с молекулами воды [8–11], которое может быть представлено уравнением



где  $O_{кр}$  — оксид-ион у поверхности электрода;  $V_0$  — кислородная вакансия в кристаллической решетке. Энергетический барьер реакции (2) ниже по сравнению с «обычным» маршрутом реакции выделения кислорода (РВК) через адсорбированные на поверхности электрода интермедиаты, что приводит к возрастанию токов реакции выделения кислорода [12, 13]. На основании приведенного механизма можно сделать вывод о том, что каталитический эффект оксидных материалов (перовскитов, шпинелей) чувствителен к природе активного центра на поверхности электрода — иона переходного металла, связанного с оксид-ионом. Показано [14–16], что перовскиты состава  $La_{0,5}Sr_{1,5}Ni_{1-x}Fe_xO_{4\pm\delta}$  проявляют высокую каталитическую активность в РВК. В качестве катализаторов РВК несомненный интерес также представляют фазы Руддлсдена — Поппера (РП)  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ , которые можно рассматривать как производные перовскитов, состоящие из двумерных перовскитоподобных слоев с одним или несколькими слоями катионов  $A^{2+}$  между ними.

Снижение напряжения на электролитической ячейке в процессе электрохимического получения водорода может быть достигнуто путем замены РВК другой электродной реакцией, протекающей при меньшем анодном значении потенциала. Такой реакцией может быть реакция электрохимического окисления мочевины (РЭОМ). Мочевина в больших количествах образуется как бытовой отход, цена ее невелика, а нахождение способов утилизации весьма желательно. Однако, несмотря на весьма отрицательный равновесный потенциал РЭОМ [17], этот процесс кинетически заторможен. Кроме того, токи электроокисления мочевины при постоянном значении потенциала электрода со временем уменьшаются. Предполагается, что самоингибирование РЭОМ вызвано блокировкой поверхности электрода нерастворимыми карбонатами, образующимися при ее окислении [18, 19].

Для выработки практических рекомендаций по использованию анодных материалов на основе фаз РП в электрохимическом получении водорода необходимо сопоставление их каталитической активности в РВК и РЭОМ. Предлагаемые материалы должны обеспечивать устойчивый каталитический эффект в течение длительного времени. Необходимо также проследить изменения состояния поверхности электродов в процессе их эксплуатации, которое неизбежно влияет на их электрохимические свойства.

**Методики экспериментов.** Для синтеза катализаторов на основе фаз РП использовали нитрат лантана (х.ч., «НеваРеактив»), нитрат стронция (analytical grade, *Alfa Aesar*), нонагидрат нитрата железа(III)  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (analytical grade, *Alfa Aesar*), гексагидраты нитратов кобальта и никеля  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (analytical grade, *Sigma Aldrich*). Необходимое количество реактивов растворяли в деионизированной воде так, чтобы их суммарная концентрация была равна 15 % (масс.). Мольное отношение концентрации ионов металлов  $\text{La}^{3+} : \text{Sr}^{2+} : \text{M1}^{2+} : \text{M2}^{2+}$  ( $\text{M1}^{2+}$ ,  $\text{M2}^{2+}$  — катионы металлов группы железа) составляло 1 : 1 : 0,5 : 0,5 для всех приготовленных образцов катализаторов. После приготовления растворы отфильтровывали от механических примесей, затем их распыляли с использованием ультразвука (2,5 МГц) и переносили потоком воздуха (150 мл/с) в трубчатую печь (750 °С, длина рабочей камеры 200 мм). В рабочей зоне трубчатой печи происходило разложение нитратов металлов, приводящее к образованию оксидных фаз РП. Полученный порошок оксидов собирали на фильтре Шотта, расположенном на выходе из трубчатой печи.

Фазовая чистота полученного продукта проанализирована рентгенофазовым методом (CuK $\alpha$ -излучение  $\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$ ) с использованием ди-

фрактометра *Bruker D8 ADVANCE* (геометрия Брэгга — Брентано на отражение, детектор с дисперсией по энергиям *LYNXEYE XE*). Уточнение полученных диффрактограмм проведено методом Ритвельда с использованием программы *JANA2006*.

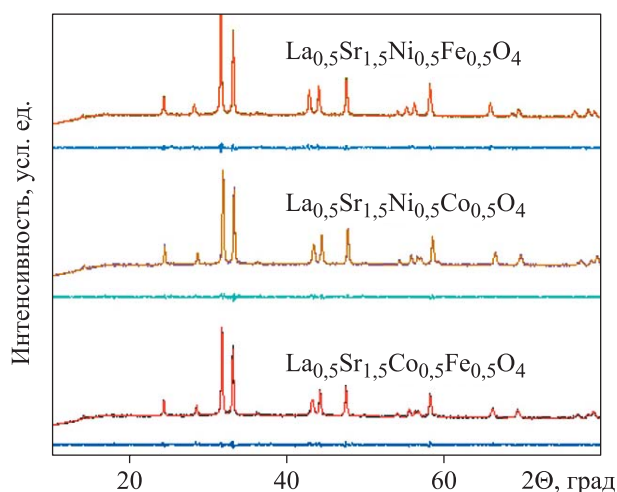
Морфология поверхности катализаторов исследована методом сканирующей электронной микроскопии на приборе *Thermo Fisher Scientific Quattro S*, который оснащен приставкой *Bruker SDD* с дисперсией по энергиям. Изображения получены в условиях высокого вакуума при ускоряющем напряжении 2...30 кВ, значения тока изменялись в пределах 27 пА...200 мкА.

Состав поверхностных слоев полученных образцов катализаторов определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с использованием спектрометра *PHI 500 VersaProbe II*, AlK $\alpha$ -излучение ( $h\nu = 1486,6$  эВ, 200 Вт). Аналитическая глубина метода РФЭС в условиях опыта 2...3 нм.

Поляризационные кривые получены на поверхности вращающегося дискового электрода (ВДЭ), что позволило осуществить оптимальный отвод продуктов анодных реакций (кислорода, карбонат-ионов) от поверхности электрода. Необходимое количество катализатора диспергировано в смеси изопропанол : вода (4 : 1 по объему), содержащей 0,6 % (масс.) иономера *Nafion*. Массовое отношение раствор полимера : катализатор составляло 1 : 1. Полученная суспензия равномерно распределена по поверхности стеклоглеродного дискового электрода ( $S = 0,07069$  см<sup>2</sup>). Загрузка катализатора примерно 100 мкг/см<sup>2</sup>.

Поляризационные измерения проведены в термостатируемых (точность поддержания температуры  $\pm 0,5$  °С) 5,0 М растворах гидроксидов калия и цезия, приготовленных с использованием деионизированной воды. При исследовании электроокисления мочевины ее концентрация в растворах щелочей составляла 0,5 моль/л. Перед проведением экспериментов через раствор барботировали аргон в течение 30 мин. В качестве вспомогательного электрода применяли платиновую проволоку. Измерения проведены относительно ртути-оксидного электрода, затем потенциалы рабочего электрода пересчитаны относительно обратимого водородного электрода в том же растворе. В работе значения потенциалов приведены в этой шкале. Циклические вольтамперограммы сняты со скоростью 10 мВ/с от бестокового значения потенциала. Скорость вращения ВДЭ 1600 мин<sup>-1</sup>. Для оценки стабильности работы приготовленных катализаторов получены потенциостатические транзиенты тока.

**Результаты и обсуждение.** Результаты рентгенофазового анализа (рис. 1, таблица) показали, что полученные спрей-пиролизом нитратов образцы однофазны. В результате уточнения дифрактограмм методом Ритвельда установлено, что фазовая чистота полученных материалов составляет не менее 99,4 %. Последовательность рефлексов на дифрактограмме соответствует файлу JCPDS #01-075-5726 для фаз РП и пространственной группе симметрии  $I4/mmm$ . Небольшие различия параметров решетки (см. таблицу), по-видимому, связаны с различием ионных радиусов  $Fe^{3+}$  (0,645 Å),  $Co^{3+}$  (0,615 Å) и  $Ni^{3+}$  (0,60 Å). Высокая степень фазовой чистоты образцов позволяет надеяться на получение воспроизводимых электрохимических характеристик синтезированных фаз, что даст возможность проследить влияние природы каталитического центра на кинетику и механизмы РВК и РЭОМ.



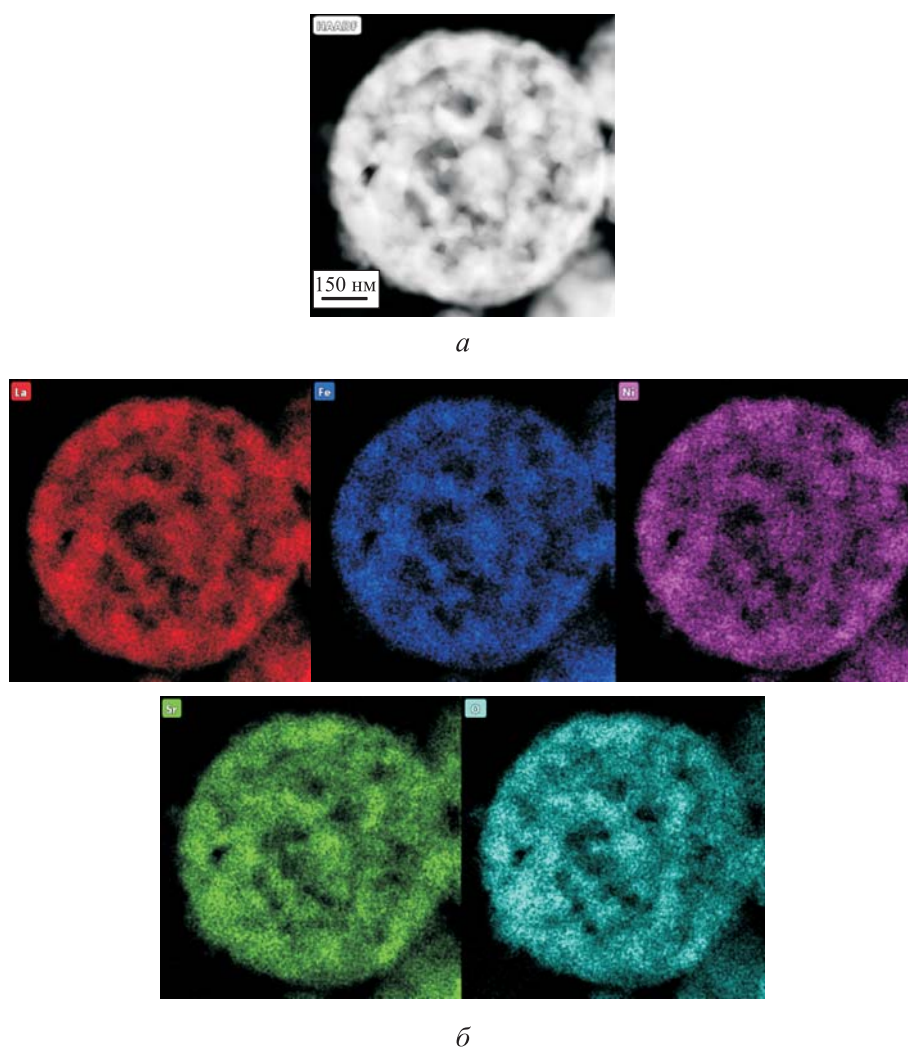
**Рис. 1.** Дифрактограммы образцов  $La_{0,5}Sr_{1,5}Co_{0,5}Fe_{0,5}O_4$  (LSCF),  $La_{0,5}Sr_{1,5}Co_{0,5}Ni_{0,5}O_4$  (LSCN) и  $La_{0,5}Sr_{1,5}Ni_{0,5}Fe_{0,5}O_4$  (LSNF) (под дифрактограммами приведены разностные кривые, полученные при уточнении кристаллической структуры методом Ритвельда)

**Параметры решетки синтезированных фаз РП  
(пространственная группа симметрии  $I4/mmm$ )**

| Образец                   | Параметр кристаллической ячейки, Å |           | Объем элементарной ячейки $V$ , Å <sup>3</sup> | Качество уточнения методом Ритвельда $R_{wp}$ , % |
|---------------------------|------------------------------------|-----------|--|---|
|                           | $a = b$                            | $c$       |  |   |
| $LaSrNi_{0,5}Fe_{0,5}O_4$ | 3,871(4)                           | 12,693(4) | 190,20(2)                                      | 9,0   |
| $LaSrCo_{0,5}Ni_{0,5}O_4$ | 3,862(4)                           | 12,687(2) | 189,22(2)                                      | 1,1   |
| $LaSrCo_{0,5}Fe_{0,5}O_4$ | 3,876(5)                           | 12,714(4) | 191,00(3)                                      | 9,7   |



Проведенное методом сканирующей электронной микроскопии исследование морфологии образцов показало, что они представляют собой полые сферы, размеры которых изменяются в пределах 150...1400 нм (рис. 2, *а*). Средняя толщина стенок сфер составляет около 20 нм. Сферические частицы фактически являются объединением гексаэдров неправильной формы со средним размером 30...40 нм. Лантан, стронций, металлы группы железа и кислород равномерно распределены по поверхности сфер (рис. 2, *б*). Элементный состав образцов, определенный



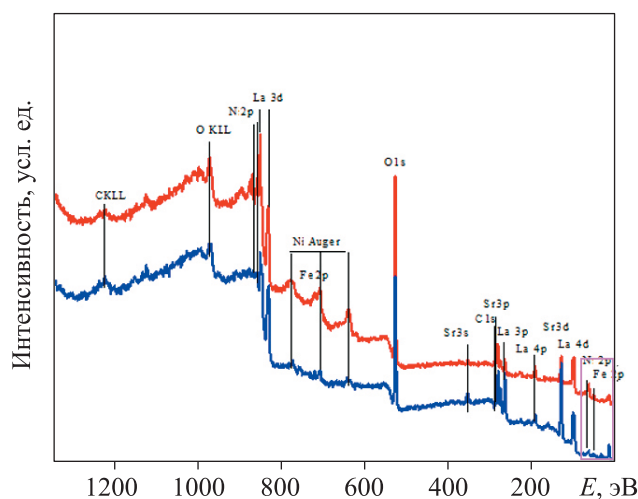
**Рис. 2.** Морфология фазы  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_4$ , полученной спрей-пиролизом (изображение получено методом сканирующей электронной микроскопии) (*а*), и распределение лантана, железа, никеля, стронция и кислорода по поверхности сферической частицы  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_4$  (*б*)

на основе данных рентгеновского микроанализа, близок к ожидаемому и соответствует отношению молярных концентраций ионов металлов в растворах, подвергаемых спрей-пиролизу.

Состав частицы  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_4$  по результатам рентгеноспектрального микроанализа:

|                     | O              | Fe             | Ni             | Sr             | La             |
|---------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Линия               |                | K              |                |                | L              |
| Содержание, % (ат.) | $42,0 \pm 3,8$ | $11,9 \pm 1,8$ | $12,2 \pm 2,1$ | $17,0 \pm 2,6$ | $17,1 \pm 2,4$ |

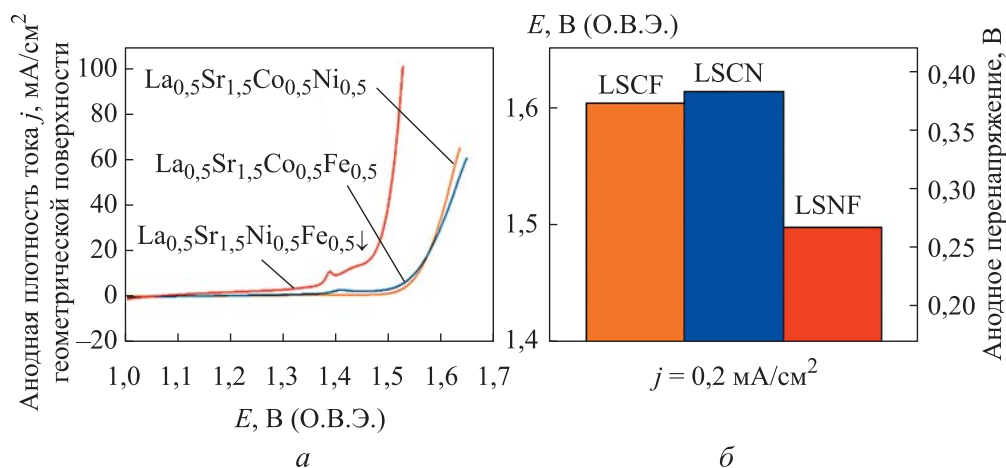
Электрохимические свойства материалов определяются составом и строением поверхностного слоя электродов. Согласно [20–23], при электрохимическом выделении кислорода на поверхности перовскитов образуется аморфизированный слой, содержащий гидроксиды металлов группы железа. Предположено, что соединения металлов группы железа со степенью окисления +3 проявляют высокую каталитическую активность в РВК. Определение химического состава приповерхностного слоя проведено РФЭС. Обнаружено, что после проведения электролиза при  $j = 1 \text{ mA/cm}^2$  в течение 2 ч поверхность электрода обогащается соединениями железа (рис. 3). Это приводит к возможности реализации механизма обмена атомами кислорода, описываемого уравнением (2), и, соответственно, к высокой каталитической активности  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_4$  анода в РВК.



**Рис. 3.** Обзорный РФЭС-спектр поверхности  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_4$  анода до (—) и после (—) электролиза в 5,0 М растворе КОН



Электрохимическое выделение кислорода на всех трех синтезированных оксидных материалах с фазой РП происходит при относительно небольших перенапряжениях (рис. 4). Наилучшие результаты получены для LSNF-электрода. В то же время содержащие соединения кобальта электроды менее активны. На поляризационных кривых синтезированных оксидных материалов наблюдаются максимумы тока в области потенциалов, предшествующей электрохимическому выделению кислорода (см. рис. 4, максимум тока обозначен стрелкой). По-видимому, они отвечают электрохимическому окислению иона металла группы железа в поверхностных слоях электрода  $M^{2+} \rightarrow M^{3+} + e$ . Указанный окислительно-восстановительный переход заметен на циклических вольтамперограммах LSNF-электрода, зафиксированных в 5,0 М растворе КОН ( $E_{\text{пик, ан}} = 1,39$  В,  $E_{\text{пик, кат}} = 1,29$  В). Достаточно большая разность потенциалов пика на анодном и катодном сканах потенциала и уменьшение заряда, соответствующего окислительно-восстановительным переходам металла группы железа (происходит при увеличении скорости сканирования потенциала), свидетельствуют о необратимом характере перезарядки соединений  $M^{2+}/M^{3+}$ . Несмотря на это, в процессе длительного циклирования потенциала в области 1,0...1,5 В не происходит изменения вида циклической вольтамперограммы, следовательно, оксидные материалы РП устойчивы в исследованной области потенциалов.



**Рис. 4.** Потенциодинамические анодные поляризационные кривые ( $v = 10$  мВ/с) на фазах РП в 5,0 М растворе КОН (а) и сопоставление их каталитической активности в расчете на истинную площадь электрода, определенную методом БЭТ (б)

Стабильность работы синтезированных катализаторов в РВК определена по потенциостатическим транзиентам тока. При  $E = 1,55$  В на всех образцах ток в течение примерно 10 мин выходит на постоянное значение и далее практически не изменяется (рис. 5). Следовательно, при выделении кислорода не происходит быстрой деградации материала катализаторов, что позволяет рассматривать смешанный оксидный материал  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_4$  с фазой РП в качестве перспективного анодного материала для электрохимического получения водорода из растворов щелочей.

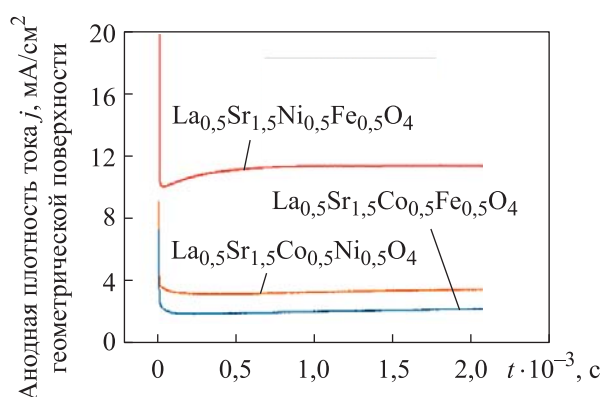
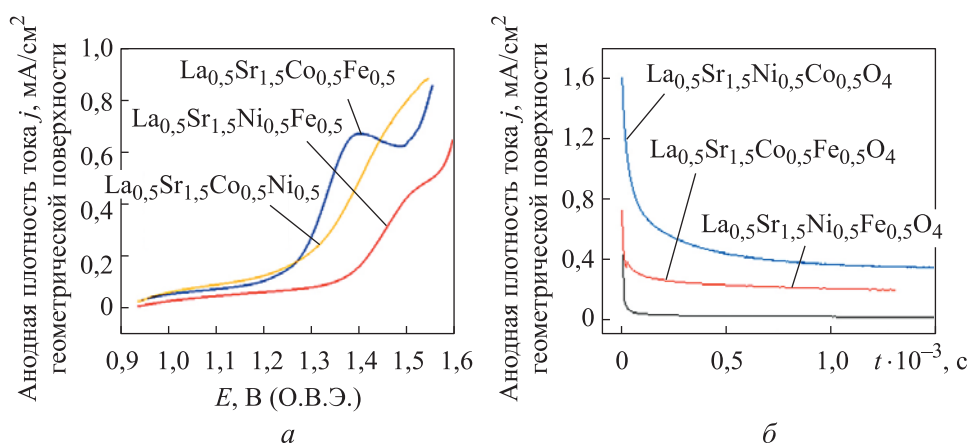


Рис. 5. Потенциостатические транзиенты тока на фазах РП в 5,0 М растворе КОН ( $E = 1,55$  В (О.В.Э.))

С позиции снижения затрат энергии на электролиз замена анодной реакции с РВК РЭОМ выглядит очень привлекательной, поскольку термодинамический потенциал окисления мочевины имеет сильно отрицательное значение ( $-0,07$  В [17]). Для снижения напряжения на электролизере в процессе электролитического получения водорода потенциал анода должен быть менее положительным, чем потенциал выделения кислорода (1,55 В), т. е. практический интерес представляет окисление карбамида в интервале потенциалов  $-0,07 < E < 1,50$  В.

На основании анализа экспериментальных анодных поляризационных кривых установлено, что электроокисление мочевины на оксидных фазах РП происходит при значениях потенциала 1,15...1,45 В (рис. 6, а). Последовательность, в которой уменьшается каталитическая активность фаз в РЭОМ ( $\text{LSCF} > \text{LSCN} > \text{LSNF}$ , см. рис. 6, а), не совпадает с ранее установленной для РВК ( $\text{LSNF} > \text{LSCF} \approx \text{LSCN}$ , см. рис. 4).

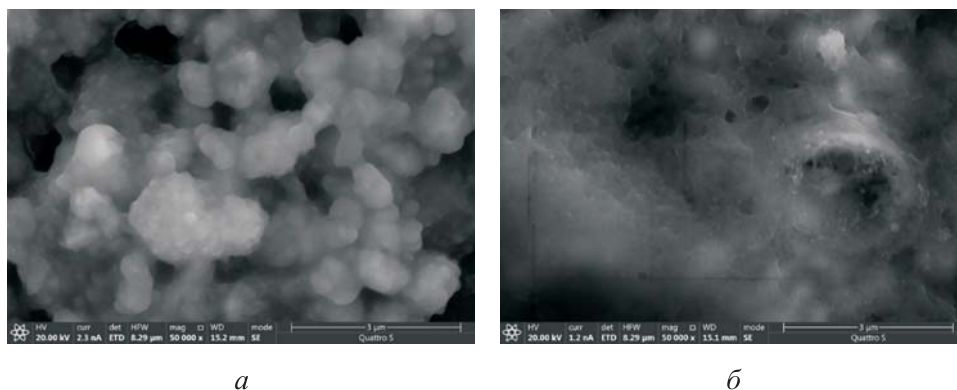
Разная последовательность изменения каталитической активности фаз РП в РВК и РЭОМ может быть вызвана двумя причинами. Во-первых,



**Рис. 6.** Потенциодинамические анодные поляризационные кривые ( $v = 10$  мВ/с) на фазах РП в растворе, содержащем 0,5 М мочевины и 5,0 М КОН (а), и потенциостатические ( $E = 1,44$  В (О.В.Э.)) транзиенты тока в растворе, содержащем 0,5 М мочевины и 5,0 М КОН (б)

природа каталитического центра на поверхности электрода для этих двух реакций может быть различной. Во-вторых, высокая активность LSNF в РВК может приводить к наибольшей скорости образования частиц окислителя у поверхности электрода, следовательно, и к наибольшей скорости окисления мочевины в первые моменты электролиза. Это неизбежно приведет к наиболее быстрому образованию блокирующего слоя карбонатов. Результаты анализа потенциостатических транзиентов тока в 5 М растворе КОН ( $E = 1,44$  В) позволяют отдать предпочтение второй причине. Наиболее резкое снижение тока сразу после наложения анодного потенциала наблюдается именно для LSNF (рис. 6, б), что связано с блокировкой активных центров на поверхности электрода нерастворимыми карбонатами. Такой блокирующий слой непосредственно может быть обнаружен после анодной поляризации электрода в растворе, содержащем 0,5 М мочевины и 5,0 М КОН, методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 7).

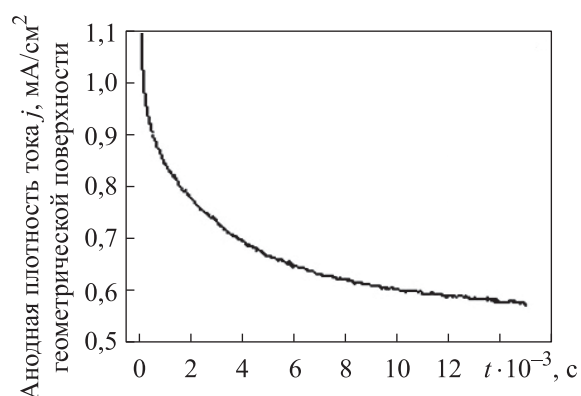
Переход от РВК к РЭОМ при электролитическом получении водорода может обеспечить уменьшение рабочего напряжения на ячейке примерно на 200 мВ, однако для практической реализации предложенного подхода необходимо обеспечить стабильность РЭОМ во времени, т. е. удалить блокирующий слой карбонатов с поверхности электрода или частично разрушить его. Для решения этой задачи необходимо увеличить растворимость образующихся карбонатов в щелочном растворе. Одним из возможных подходов могла бы быть замена раствора гидроксида калия раствором гидроксида цезия, в котором соответствующий карбонат



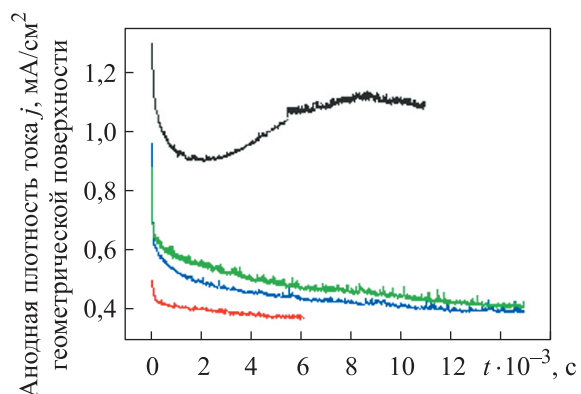
**Рис. 7.** Поверхность  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_4$  после электролиза в течение 10 мин ( $j = 1 \text{ мА/см}^2$ ) в растворе, содержащем 0,5 М мочевины (а) и 5,0 М КОН (б) (при электролизе в содержащем мочевины растворе происходит образование карбонатов, что ухудшает визуализацию поверхности, см. рис. 7, а)

щелочного металла достаточно хорошо растворим ( $\sim 1 \text{ М}$  [24]). На потенциостатическом транзiente тока ( $E = 1,49 \text{ В}$ ), полученном в растворе, который содержит 0,5 М мочевины и 6,0 М CsOH, первоначальный спад тока выражен значительно менее резко, чем в растворах на основе гидроксида калия (лишь  $1,0 \dots 0,6 \text{ мА/см}^2$  за первые четыре часа электролиза, рис. 8). Дальнейший небольшой спад тока связан с уменьшением концентрации мочевины в электролите и, соответственно, с наступлением диффузионных ограничений. Для обеспечения стабильности работы электролизера можно поддерживать концентрацию мочевины в растворе постоянной, что позволит обеспечить стабильное во времени окисление мочевины.

Подход, заключающийся в замене раствора гидроксида калия раствором гидроксида цезия, работоспособен, но цена гидроксида цезия может быть слишком высокой. Альтернативным подходом, позволяющим провести стабильное во времени окисление мочевины, может стать повышение температуры электролита. Согласно [25], увеличение температуры способствует возрастанию растворимости карбоната калия в концентрированных растворах гидроксида калия. Стабильное во времени электроокисление мочевины в 5,0 М растворе КОН может быть достигнуто при температуре  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  (рис. 9), что допустимо с технологической точки зрения [26–28]. Следует отметить, что токи окисления мочевины при повышенной температуре существенно выше, что также связано с удалением карбонатов с поверхности электрода.



**Рис. 8.** Потенциостатический транзист тока в растворе, содержащем 0,5 М мочевины и 6,0 М CsOH на  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$  аноде ( $E = 1,49$  В)



**Рис. 9.** Потенциостатические транзисты тока в растворе, содержащем 0,5 М мочевины и 5,0 М KOH на  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$  аноде при температуре 30 (—), 40 (—), 50 (—) и 60 °C (—) ( $E = 1,44$  В)

**Заключение.** Метод спрей-пиролиза раствора, содержащего смесь нитратов лантана, стронция с металлами группы железа, позволяет получить однофазные образцы, представляющие собой оксидные фазы РП с равномерным распределением металлов по поверхности.

В процессе электролиза происходит накопление ионов металлов группы железа в поверхностном аморфизированном слое анодов, что обеспечивает их каталитическую активность в РВК и РЭОМ. Наибольшую каталитическую активность в РВК проявляет  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_4$  анод.

В растворах мочевины анодные процессы ингибируются формированием на поверхности электрода блокирующего слоя карбонатов,

образующихся в процессе РЭОМ. Наиболее активны  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_4$  и  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ , в то время как активность  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_4$  анода относительно невелика.

Эффект самоингибирования РЭОМ может быть существенно снижен переходом от растворов гидроксида калия к растворам гидроксида цезия или увеличением температуры раствора, что связано с повышением растворимости карбонатов в прианодной области. Устойчивое во времени окисление мочевины в растворах гидроксида калия возможно при температуре более 60 °С.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Grigoriev S.A., Porembsky V.I., Fateev V.N. Pure hydrogen production by PEM electrolysis for hydrogen energy. *Int. J. Hydr. Energy*, 2006, vol. 31, iss. 2, pp. 171–175. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2005.04.038>
- [2] Dodds P.E., Staffel I., Hawkes A.D., et al. Hydrogen and fuel cell technologies for heating: a review. *Int. J. Hydr. Energy*, 2015, vol. 40, iss. 5, pp. 2065–2083. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.11.059>
- [3] Григорьев С.А., Халиуллин М.М., Кулешов Н.В. и др. Электролиз воды в системе с твердым полимерным электролитом под давлением. *Электрохимия*, 2001, т. 37, № 8, с. 819–822. EDN: AZXNQT
- [4] Xia Z., Deng Z., Jiang C., et al. Modeling and analysis of cross-flow solid oxide electrolysis cell with oxygen electrode/electrolyte interface oxygen pressure characteristic for hydrogen production. *SSRN*, 2022, vol. 529, art. 231248. DOI: <https://dx.doi.org/10.2139/ssrn.3987808>
- [5] Liu X.-M., Cui X., Dastafkan K., et al. Recent advances in spinel-type electrocatalysts for bifunctional oxygen reduction and oxygen evolution reactions. *J. Energy Chem.*, 2021, vol. 53, pp. 290–302. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.04.012>
- [6] Hong S., Díez A.M., Adeyemi A.N., et al. Deep eutectic solvent synthesis of perovskite electrocatalysts for water oxidation. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, vol. 14, iss. 20, pp. 23277–23284. DOI: <http://doi.org/10.1021/acsmi.1c24223>
- [7] Bhowmick S., Dhankhar A., Sahu T.K., et al. Low overpotential and stable electrocatalytic oxygen evolution reaction utilizing doped perovskite oxide,  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ , modified by cobalt phosphate. *ACS Appl. Energy Mater.*, 2020, vol. 3, iss. 2, pp. 1279–1285. DOI: <http://doi.org/10.1021/acsaem.9b02167>
- [8] Liu D., Zhou P., Bai H., et al. Development of perovskite oxide-based electrocatalysts for oxygen evolution reaction. *Small*, 2021, vol. 17, iss. 43, art. 2101605. DOI: <https://doi.org/10.1002/sml.202101605>
- [9] Pan Y., Xu X., Zhong Y., et al. Direct evidence of boosted oxygen evolution over perovskite by enhanced lattice oxygen participation. *Nat. Commun.*, 2020, vol. 11, art. 2002. DOI: <http://doi.org/10.1038/s41467-020-15873-x>



- [10] Beall C.E., Fabbri E., Schmidt Th.J., et al. Perovskite oxide based electrodes for the oxygen reduction and evolution reactions: the underlying mechanism. *ACS Catal.*, 2021, vol. 11, iss. 5, pp. 3094–3114. DOI: <http://doi.org/10.1021/acscatal.0c04473>
- [11] Wang F., Zhang Ch., Yang H. Mixed B-site Ruddlesden — Popper phase  $\text{Sr}_2(\text{Ru}_x\text{Ir}_{1-x})\text{O}_4$  enables enhanced activity for oxygen evolution reaction. *J. Energy Chem.*, 2022, vol. 70, pp. 623–629. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.jechem.2022.02.051>
- [12] Wang L., Li H., Liu J., et al. Labile oxygen participant adsorbate evolving mechanism to enhance oxygen reduction in  $\text{SmMn}_2\text{O}_5$  with double-coordinated crystal fields. *J. Mater. Chem. A*, 2021, vol. 9, iss. 1, pp. 380–389. DOI: <http://doi.org/10.1039/D0TA09537K>
- [13] Zagalskaya A., Alexandrov V. Role of defects in the interplay between adsorbate evolving and lattice oxygen mechanisms of the oxygen evolution reaction in  $\text{RuO}_2$  and  $\text{IrO}_2$ . *ACS Catal.*, 2020, vol. 10, iss. 6, pp. 3650–3657. DOI: <http://doi.org/10.1021/acscatal.9b05544>
- [14] Xu X., Pan Y., Zhong Y., et al. Ruddlesden — Popper perovskites in electrocatalysis. *Mater. Horizons*, 2020, vol. 7, iss. 10, pp. 2519–2565. DOI: <http://doi.org/10.1039/D0MH00477D>
- [15] Forslund R.P., Hardin W.G., Rong X., et al. Exceptional electrocatalytic oxygen evolution via tunable charge transfer interactions in  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{4\pm\delta}$  Ruddlesden — Popper oxides. *Nat. Commun.*, 2018, vol. 9, art. 3150. DOI: <http://doi.org/10.1038/s41467-018-05600-y>
- [16] Sinitsyn P.A., Kuznetsov V.V., Filatova E.A., et al. Ruddlesden — Popper oxides  $\text{LaSrM}_{1-x}^1\text{M}_x^2\text{O}_{4\pm\delta}$  ( $\text{M}^1, \text{M}^2$ —Fe, Co, Ni) synthesized by the spray-pyrolysis method as promising electrocatalysts for oxygen evolution reaction. *Energies*, 2022, vol. 15, iss. 21, art. 8315. DOI: <http://doi.org/10.3390/en15218315>
- [17] Protsenko V. Thermodynamic aspects of urea oxidation reaction in the context of hydrogen production by electrolysis. *Int. J. Hydr. Energy*, 2023, vol. 48, iss. 63, art. 24207–24211. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.03.295>
- [18] Forslund R.P., Mefford J.T., Hardin W.G., et al. Nanostructured  $\text{LaNiO}_3$  perovskite electrocatalyst for enhanced urea oxidation. *ACS Catal.*, 2016, vol. 6, iss. 8, pp. 5044–5051. DOI: <http://doi.org/10.1021/acscatal.6b00487>
- [19] Forslund R.P., Alexander C.T., Abakumov A.M., et al. Enhanced electrocatalytic activities by substitutional tuning of nickel-based Ruddlesden — Popper catalysts for the oxidation of urea and small alcohols. *ACS Catal.*, 2019, vol. 9, iss. 3, pp. 2664–2673. DOI: <http://doi.org/10.1021/acscatal.8b04103>
- [20] Lopez P.P., Chung D.Y., Rui X., et al. Dynamically stable active sites from surface evolution of perovskite materials during the oxygen evolution reaction. *J. Am. Chem. Soc.*, 2021, vol. 143, iss. 7, pp. 2741–2750. DOI: <http://doi.org/10.1021/jacs.0c08959>
- [21] Porokhin S.V., Nikitina V.A., Aksonov D.A., et al. Mixed-cation perovskite  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{2.9}$  as a stable and efficient catalyst for the oxygen evolution reaction. *ACS Catal.*, 2021, vol. 11, iss. 13, pp. 8338–8348. DOI: <http://doi.org/10.1021/acscatal.1c00796>

- [22] Kim B.-J., Fabbri E., Abbott D.F., et al. Functional role of Fe-doping in CO-based perovskite oxide catalysts for oxygen evolution reaction. *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, vol. 141, iss. 13, pp. 5231–5240. DOI: <http://doi.org/10.1021/jacs.8b12101>
- [23] Friebel D., Louie M.W., Bajdich M., et al. Identification of highly active Fe sites in (Ni, Fe)OOH for electrocatalytic water splitting. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, vol. 137, iss. 3, pp. 1305–1313. DOI: <http://doi.org/10.1021/ja511559d>
- [24] Sipos P., May P.M., Hefter G.T. Carbonate removal from concentrated hydroxide solutions. *Analyst*, 2000, vol. 125, iss. 5, pp. 955–958. DOI: <http://doi.org/10.1039/A910335J>
- [25] Yang N., Du H., Wang S., et al. Solubility data for the KOH–K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>–K<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O system at (313.15 and 353.15) K. *J. Chem. Eng. Data*, 2013, vol. 58, iss. 3, pp. 677–681. DOI: <http://doi.org/10.1021/je301157h>
- [26] Богомолов Б.Б., Болдырев В.С., Зубарев А.М. и др. Интеллектуальный логико-информационный алгоритм выбора энергоресурсоэффективной химической технологии. *Теоретические основы химической технологии*, 2019, т. 53, № 5, с. 483–492. DOI: <http://doi.org/10.1134/S0040357119050026>
- [27] Калистратова А.В., Ощепков М.С., Иванова М.С. и др. Применение микроволнового излучения в синтезе N-арил-N'-аминоэтилмочевин. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2021, № 5 (98), с. 125–141. DOI: <http://doi.org/10.18698/1812-3368-2021-5-125-141>
- [28] Лубин А.А., Якушин Р.В., Ощепков М.С. и др. Плазмохимический синтез нитропроизводных аценафтена в поле токов высокой частоты при пониженном давлении. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2023, № 4 (109), с. 123–140. DOI: <http://doi.org/10.18698/1812-3368-2023-4-123-140>

**Сеницын Павел Алексеевич** — аспирант, Сколковский институт науки и технологий (Российская Федерация, 121205, Москва, Территория инновационного центра «Сколково», Большой бульвар, д. 30, стр. 1).

**Кузнецов Виталий Владимирович** — д-р хим. наук, профессор, профессор кафедры общей и неорганической химии РХТУ им. Д.И. Менделеева (Российская Федерация, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9); главный научный сотрудник ИФХЭ РАН (Российская Федерация, 119071, Москва, Ленинский пр-т, д. 31, корп. 4).

**Левченко Сергей Владимирович** — канд. физ.-мат. наук, доцент, Сколковский институт науки и технологий (Российская Федерация, 121205, Москва, Территория инновационного центра «Сколково», Большой бульвар, д. 30, стр. 1).

**Аверина Юлия Михайловна** — канд. техн. наук, доцент, заведующая кафедрой логистики и экономической информатики РХТУ им. Д.И. Менделеева (Российская Федерация, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9).

**Болдырев Вениамин Станиславович** — канд. техн. наук, доцент, доцент кафедры «Химия» МГТУ им. Н.Э. Баумана, заведующий отделом «Инжиниринг химико-технологических систем» инжинирингового центра «Автоматика и робототехника» МГТУ им. Н.Э. Баумана (Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1).

**Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:**

Синицын П.А., Кузнецов В.В., Левченко С.В. и др. Фазы Руддлседена — Поппера  $\text{LaSrM}_{1-x}\text{M}_x^2\text{O}_{4\pm\delta}$  ( $\text{M}^1, \text{M}^2\text{-Fe, Co, Ni}$ ) как перспективный электрокатализатор реакций выделения кислорода и окисления мочевины. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2024, № 6 (117), с. 103–123. EDN: AFQQAS

**RUDDLESDEN — POPPER PHASES  $\text{LaSrM}_{1-x}\text{M}_x^2\text{O}_{4\pm\delta}$   
( $\text{M}^1, \text{M}^2\text{-Fe, Co, Ni}$ ) AS A PROMISING ELECTROCATALYST  
FOR THE REACTIONS OF OXYGEN EVOLUTION  
AND UREA OXIDATION**

**P.A. Sinitsyn**<sup>1</sup>

**V.V. Kuznetsov**<sup>2,3</sup>

**S.V. Levchenko**<sup>1</sup>

**Yu.M. Averina**<sup>2</sup>

**V.S. Boldyrev**<sup>4</sup>

sin\_pav@mail.ru

vitkuzn1@mail.ru

s.levchenko@skoltech.ru

averinajm@mail.ru

boldyrev.v.s@bmstu.ru

<sup>1</sup> Skolkovo Institute of Science and Technology, Moscow, Russian Federation

<sup>2</sup> Mendeleev University of Chemical Technology of Russia,  
Moscow, Russian Federation

<sup>3</sup> Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry,  
Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

<sup>4</sup> Bauman Moscow State Technical University,  
Moscow, Russian Federation

---

**Abstract**

Ruddlesden — Popper phases (RP)  $\text{LaSrM}_{1-x}\text{M}_x^2\text{O}_{4\pm\delta}$  ( $\text{M}^1, \text{M}^2\text{-Fe, Co, Ni}$ ), which are a type of perovskites, possess high catalytic activity at anodic potentials. Due to the low overvoltage of the oxygen evolution reaction (OER), they potentially can be used as anode materials in the process of electrochemical hydrogen production. Reducing the voltage on the electrolyzer will significantly reduce energy costs for producing highly pure hydrogen. It has been found that RP oxides prepared by spray pyrolysis of aqueous solutions containing nitrates of the

**Keywords**

*Perovskites, Ruddlesden — Popper phases, electrolytic hydrogen production, oxygen evolution, urea oxidation*

corresponding metals have high phase purity and reproducible electrochemical characteristics. The catalytic activity of RP phases in OER decreases in the following series  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4$  (LSNF) >  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4$  (LSCF) >  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  (LSCN), i.e., catalysts containing iron species are the most active. During the electrolysis process, Fe(III) compounds are concentrated at the electrode surface, which is the cause for their high catalytic activity in OER. The OER currents are stable over time in a 5.0 M KOH solution for all studied RP phases. Another approach to reduce the voltage of a hydrogen electrolyzer is to replace the OER with another reaction that occurs at less positive electrode potentials. Such a reaction may be electrochemical oxidation of urea (UOR). It has been found that the sequence of decrease in the catalytic activity of RP phases in UOR is different compared to OER, namely LSCF > LSCN > LSNF. It has been proven that a sharp decrease in UOR currents over time occurring under potentiostatic conditions, is due to the formation of a layer of insoluble carbonates, which are products of urea oxidation, at the electrode surface. The inhibitory effect of carbonates can be significantly diminished by increasing their solubility in solutions subjected to electrolysis. This can be done either by replacing KOH solutions with CsOH solutions or by heating KOH solutions. It has been shown that sustainable electrooxidation of urea is possible at  $T > 60$  °C, which corresponds to the operating mode of industrial filter press electrolyzers

Received 17.11.2023

Accepted 14.01.2024

© Author(s), 2024

*The work was carried out with the financial support of the Russian Science Foundation (grant no. 21-13-00419)*

## REFERENCES

- [1] Grigoriev S.A., Porembsky V.I., Fateev V.N. Pure hydrogen production by PEM electrolysis for hydrogen energy. *Int. J. Hydr. Energy*, 2006, vol. 31, iss. 2, pp. 171–175. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2005.04.038>
- [2] Dodds P.E., Staffel I., Hawkes A.D., et al. Hydrogen and fuel cell technologies for heating: a review. *Int. J. Hydr. Energy*, 2015, vol. 40, iss. 5, pp. 2065–2083. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.11.059>
- [3] Grigor'ev S.A., Khaliullin M.M., Kuleshov N.V., et al. Electrolysis of water in a system with a solid polymer electrolyte at elevated pressure. *Russ. J. Electrochem.*, 2001, vol. 37, no. 8, pp. 819–822.

- [4] Xia Z., Deng Z., Jiang C., et al. Modeling and analysis of cross-flow solid oxide electrolysis cell with oxygen electrode/electrolyte interface oxygen pressure characteristic for hydrogen production. *SSRN*, 2022, vol. 529, art. 231248.  
DOI: <https://dx.doi.org/10.2139/ssrn.3987808>
- [5] Liu X.-M., Cui X., Dastafkan K., et al. Recent advances in spinel-type electrocatalysts for bifunctional oxygen reduction and oxygen evolution reactions. *J. Energy Chem.*, 2021, vol. 53, pp. 290–302. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.04.012>
- [6] Hong S., Díez A.M., Adeyemi A.N., et al. Deep eutectic solvent synthesis of perovskite electrocatalysts for water oxidation. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, vol. 14, iss. 20, pp. 23277–23284. DOI: <http://doi.org/10.1021/acscami.1c24223>
- [7] Bhowmick S., Dhankhar A., Sahu T.K., et al. Low overpotential and stable electrocatalytic oxygen evolution reaction utilizing doped perovskite oxide,  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ , modified by cobalt phosphate. *ACS Appl. Energy Mater.*, 2020, vol. 3, iss. 2, pp. 1279–1285. DOI: <http://doi.org/10.1021/acsaem.9b02167>
- [8] Liu D., Zhou P., Bai H., et al. Development of perovskite oxide-based electrocatalysts for oxygen evolution reaction. *Small*, 2021, vol. 17, iss. 43, art. 2101605.  
DOI: <https://doi.org/10.1002/sml.202101605>
- [9] Pan Y., Xu X., Zhong Y., et al. Direct evidence of boosted oxygen evolution over perovskite by enhanced lattice oxygen participation. *Nat. Commun.*, 2020, vol. 11, art. 2002. DOI: <http://doi.org/10.1038/s41467-020-15873-x>
- [10] Beall C.E., Fabbri E., Schmidt Th.J., et al. Perovskite oxide based electrodes for the oxygen reduction and evolution reactions: the underlying mechanism. *ACS Catal.*, 2021, vol. 11, iss. 5, pp. 3094–3114. DOI: <http://doi.org/10.1021/acscatal.0c04473>
- [11] Wang F., Zhang Ch., Yang H. Mixed B-site Ruddlesden — Popper phase  $\text{Sr}_2(\text{Ru}_x\text{Ir}_{1-x})\text{O}_4$  enables enhanced activity for oxygen evolution reaction. *J. Energy Chem.*, 2022, vol. 70, pp. 623–629. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.jechem.2022.02.051>
- [12] Wang L., Li H., Liu J., et al. Labile oxygen participant adsorbate evolving mechanism to enhance oxygen reduction in  $\text{SmMn}_2\text{O}_5$  with double-coordinated crystal fields. *J. Mater. Chem. A*, 2021, vol. 9, iss. 1, pp. 380–389.  
DOI: <http://doi.org/10.1039/D0TA09537K>
- [13] Zagalskaya A., Alexandrov V. Role of defects in the interplay between adsorbate evolving and lattice oxygen mechanisms of the oxygen evolution reaction in  $\text{RuO}_2$  and  $\text{IrO}_2$ . *ACS Catal.*, 2020, vol. 10, iss. 6, pp. 3650–3657.  
DOI: <http://doi.org/10.1021/acscatal.9b05544>
- [14] Xu X., Pan Y., Zhong Y., et al. Ruddlesden — Popper perovskites in electrocatalysis. *Mater. Horizons*, 2020, vol. 7, iss. 10, pp. 2519–2565.  
DOI: <http://doi.org/10.1039/D0MH00477D>
- [15] Forslund R.P., Hardin W.G., Rong X., et al. Exceptional electrocatalytic oxygen evolution via tunable charge transfer interactions in  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{4\pm\delta}$  Ruddlesden — Popper oxides. *Nat. Commun.*, 2018, vol. 9, art. 3150.  
DOI: <http://doi.org/10.1038/s41467-018-05600-y>

- [16] Sinitsyn P.A., Kuznetsov V.V., Filatova E.A., et al. Ruddlesden — Popper oxides  $\text{LaSrM}_1^1_{1-x}\text{M}_x^2\text{O}_{4\pm\delta}$  ( $\text{M}^1, \text{M}^2$ —Fe, Co, Ni) synthesized by the spray-pyrolysis method as promising electrocatalysts for oxygen evolution reaction. *Energies*, 2022, vol. 15, iss. 21, art. 8315. DOI: <http://doi.org/10.3390/en15218315>
- [17] Protsenko V. Thermodynamic aspects of urea oxidation reaction in the context of hydrogen production by electrolysis. *Int. J. Hydr. Energy*, 2023, vol. 48, iss. 63, art. 24207–24211. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.03.295>
- [18] Forslund R.P., Mefford J.T., Hardin W.G., et al. Nanostructured  $\text{LaNiO}_3$  perovskite electrocatalyst for enhanced urea oxidation. *ACS Catal.*, 2016, vol. 6, iss. 8, pp. 5044–5051. DOI: <http://doi.org/10.1021/acscatal.6b00487>
- [19] Forslund R.P., Alexander C.T., Abakumov A.M., et al. Enhanced electrocatalytic activities by substitutional tuning of nickel-based Ruddlesden — Popper catalysts for the oxidation of urea and small alcohols. *ACS Catal.*, 2019, vol. 9, iss. 3, pp. 2664–2673. DOI: <http://doi.org/10.1021/acscatal.8b04103>
- [20] Lopez P.P., Chung D.Y., Rui X., et al. Dynamically stable active sites from surface evolution of perovskite materials during the oxygen evolution reaction. *J. Am. Chem. Soc.*, 2021, vol. 143, iss. 7, pp. 2741–2750. DOI: <http://doi.org/10.1021/jacs.0c08959>
- [21] Porokhin S.V., Nikitina V.A., Aksyonov D.A., et al. Mixed-cation perovskite  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{2.9}$  as a stable and efficient catalyst for the oxygen evolution reaction. *ACS Catal.*, 2021, vol. 11, iss. 13, pp. 8338–8348. DOI: <http://doi.org/10.1021/acscatal.1c00796>
- [22] Kim B.-J., Fabbri E., Abbott D.F., et al. Functional role of Fe-doping in CO-based perovskite oxide catalysts for oxygen evolution reaction. *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, vol. 141, iss. 13, pp. 5231–5240. DOI: <http://doi.org/10.1021/jacs.8b12101>
- [23] Friebel D., Louie M.W., Bajdich M., et al. Identification of highly active Fe sites in (Ni, Fe)OOH for electrocatalytic water splitting. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, vol. 137, iss. 3, pp. 1305–1313. DOI: <http://doi.org/10.1021/ja511559d>
- [24] Sipos P., May P.M., Hefter G.T. Carbonate removal from concentrated hydroxide solutions. *Analyst*, 2000, vol. 125, iss. 5, pp. 955–958. DOI: <http://doi.org/10.1039/A910335J>
- [25] Yang N., Du H., Wang S., et al. Solubility data for the  $\text{KOH}-\text{K}_2\text{CO}_3-\text{K}_3\text{VO}_4-\text{H}_2\text{O}$  system at (313.15 and 353.15) K. *J. Chem. Eng. Data*, 2013, vol. 58, iss. 3, pp. 677–681. DOI: <http://doi.org/10.1021/je301157h>
- [26] Bogomolov B.B., Boldyrev V.S., Zubarev A.M., et al. Intelligent logical information algorithm for choosing energy- and resource-efficient chemical technologies. *Theor. Found. Chem. Eng.*, 2019, vol. 53, no. 5, pp. 709–718. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0040579519050270>
- [27] Kalistratova A.V., Oshchepkov M.S., Ivanova M.S., et al. Microwave radiation applied in the N-aryl-N'-aminoethylureas. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2021, no. 5 (98), pp. 125–141 (in Russ.). DOI: <http://doi.org/10.18698/1812-3368-2021-5-125-141>



[28] Lubin A.A., Yakushin R.V., Oshchepkov M.S., et al. Acenaphthene nitro derivatives plasma-chemical synthesis in the high-frequency currents field at reduced pressure. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2023, no. 4 (109), pp. 123–140 (in Russ.).

DOI: <http://doi.org/10.18698/1812-3368-2023-4-123-140>

**Sinitsyn P.A.** — Post-Graduate Student, Skolkovo Institute of Science and Technology (Bolshoy bulvar 30, str. 1, Territory of the Skolkovo Innovation Center, Moscow, 121205 Russian Federation).

**Kuznetsov V.V.** — Dr. Sc. (Chem.), Professor, Department of General and Inorganic Chemistry, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (Miusskaya ploshchad 9, Moscow, 125047 Russian Federation); Leading Researcher, Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences (Leninskiy prospekt 31/4, Moscow, 119071 Russian Federation).

**Levchenko S.V.** — Cand. Sc. (Phys.-Math.) Assoc. Professor, Skolkovo Institute of Science and Technology (Bolshoy bulvar 30, str. 1, Territory of the Skolkovo Innovation Center, Moscow, 121205 Russian Federation).

**Averina Yu.M.** — Cand. Sc. (Eng.), Assoc. Professor, Head of the Department of Logistics and Economic Informatics, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (Miusskaya ploshchad 9, Moscow, 125047 Russian Federation).

**Boldyrev V.S.** — Cand. Sc. (Eng.), Assoc. Professor, Department of Chemistry, Bauman Moscow State Technical University, Head of the Department of Engineering of Chemical and Technological Systems, Engineering Center Automation and Robotics, Bauman Moscow State Technical University (2-ya Baumanskaya ul. 5, str. 1, Moscow, 105005 Russian Federation).

**Please cite this article in English as:**

Sinitsyn P.A., Kuznetsov V.V., Levchenko S.V., et al. Ruddlesden — Popper phases  $\text{LaSrM}_{1-x}^1\text{M}_x^2\text{O}_{4\pm\delta}$  ( $M^1, M^2$ —Fe, Co, Ni) as a promising electrocatalyst for the reactions of oxygen evolution and urea oxidation. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2024, no. 6 (117), pp. 103–123 (in Russ.). EDN: AFQQAS