

ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА
НА МЕЗОПОРИСТЫХ ПЛЕНКАХ TiO_2 , In_2O_3 И $\text{TiO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$ А. М. МАЛЬТАНОВА¹⁾, Т. В. ГАЕВСКАЯ¹⁾, А. Ю. КУРЕНКОВА²⁾,
А. А. САРАЕВ²⁾, С. К. ПОЗНЯК¹⁾¹⁾Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь²⁾Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН,
пр. Академика Лаврентьева, 5, 630090, г. Новосибирск, Россия

Аннотация. Пленки индивидуальных оксидов TiO_2 , In_2O_3 и их композитов $\text{TiO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$ получены путем нанесения золь на вращающуюся подложку с последующим прогревом при 200 и 450 °С. С использованием методов сканирующей электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света установлено, что образцы после прогрева обладают мезопористой структурой с неупорядоченным распределением пор и состоят из нанокристаллитов TiO_2 и In_2O_3 размером 5–15 нм. В ходе исследования электрохимической активности полученных пленок в реакции восстановления кислорода в щелочной среде методом циклической вольтамперометрии выявлено, что эффективность протекания реакции восстановления кислорода на электродах TiO_2 , In_2O_3 и $\text{TiO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$ определяется природой оксида, составом композитных систем, а также зависящими от температуры прогрева состоянием поверхности пленок и размером нанокристаллитов оксидов, которые влияют на транспорт носителей заряда от подложки через оксидный слой к адсорбированным из раствора реагентам.

Ключевые слова: диоксид титана; оксид индия(III); композит; пленка; электрокатализ; восстановление кислорода.

Благодарность. Работа выполнена в рамках государственной программы научных исследований «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия» на 2021–2025 гг. (научно-исследовательская работа 2.1.04.02). Авторы выражают признательность О. В. Королик за помощь в проведении исследований.

Образец цитирования:

Мальтанова АМ, Гаевская ТВ, Куренкова АЮ, Сараев АА, Позняк СК. Электрокатализ реакции восстановления кислорода на мезопористых пленках TiO_2 , In_2O_3 и $\text{TiO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2025;2:33–39.
EDN: QFYIVA

For citation:

Maltanova HM, Gaevskaya TV, Kurenkova AYU, Saraev AA, Poznyak SK. Electrocatalysis of oxygen reduction reaction on mesoporous TiO_2 , In_2O_3 and $\text{TiO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$ films. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2025;2:33–39. Russian.
EDN: QFYIVA

Авторы:

Анна Михайловна Мальтанова – кандидат химических наук, доцент; старший научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок.

Татьяна Васильевна Гаевская – кандидат химических наук, доцент; заведующий лабораторией химии тонких пленок.

Анна Юрьевна Куренкова – кандидат химических наук; научный сотрудник отдела гетерогенного катализа.

Андрей Александрович Сараев – кандидат физико-математических наук; научный сотрудник отдела исследования катализаторов.

Сергей Кондратьевич Позняк – кандидат химических наук, доцент; ведущий научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок.

Authors:

Hanna M. Maltanova, PhD (chemistry), docent; senior researcher at the laboratory of thin films chemistry.

annamaltanova@gmail.com

Tatiana V. Gaevskaya, PhD (chemistry), docent; head of the laboratory of thin films chemistry.

gaevskayatv@bsu.by

Anna Yu. Kurenkova, PhD (chemistry); researcher at the department of heterogeneous catalysis.

kurenkova@catalysis.ru

Andrey A. Saraev, PhD (physics and mathematics); researcher at the department of catalysts study.

asaraev@catalysis.ru

Sergey K. Poznyak, PhD (chemistry), docent; leading researcher at the laboratory of thin films chemistry.

poznyak@bsu.by

ELECTROCATALYSIS OF OXYGEN REDUCTION REACTION ON MESOPOROUS TiO_2 , In_2O_3 AND $\text{TiO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$ FILMS

H. M. MALTANAVA^a, T. V. GAEVSKAYA^a, A. Yu. KURENKOVA^b,
A. A. SARAEV^b, S. K. POZNYAK^a

^aResearch Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
14 Leningradskaja Street, Minsk 220006, Belarus

^bBorckov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
5 Akademika Lavrentjeva Avenue, Novosibirsk 630090, Russia

Corresponding author: H. M. Maltanova (annamaltanova@gmail.com)

Abstract. Films of individual oxides TiO_2 , In_2O_3 and $\text{TiO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$ composites have been obtained from sols via spin-coating technique with subsequent annealing at 200 and 450 °C. Using scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and Raman spectroscopy, it was established that the samples after annealing have a mesoporous structure with a disordered pore distribution and consist of TiO_2 and In_2O_3 nanocrystallites 5–15 nm in size. During the study of the electrochemical activity of the obtained films in the oxygen reduction reaction in an alkaline medium using the cyclic voltammetry method, it was revealed that the efficiency of the oxygen reduction reaction on TiO_2 , In_2O_3 and $\text{TiO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$ electrodes is determined by the nature of the oxide, the TiO_2 and In_2O_3 ratio in composite systems, as well as the film surface condition and the size of the oxide nanocrystallites, which affect the transport of charge carriers from the substrate through the oxide layer to the adsorbed reagents from the solution.

Keywords: titanium dioxide; indium(III) oxide; composite; film; electrocatalysis; oxygen reduction.

Acknowledgements. This work was carried out within the framework of the state programme of scientific research «Chemical processes, reagents and technologies, bioregulators and bioorganic chemistry» for 2021–2025 (research work 2.1.04.02). The authors express their gratitude to O. V. Korolik for her assistance with the research.

Введение

Электрокатализ реакции восстановления кислорода (РВК) на оксидах переходных металлов привлекает внимание исследователей в контексте разработки новых электрокаталитических систем, а также поиска материала – носителя активной фазы, который должен сочетать ряд физико-химических свойств (высокая проводимость, химическая стойкость, большая удельная площадь поверхности, низкая стоимость и т. д.) [1; 2]. Интерес к изучению РВК обусловлен ее важной ролью в различных устройствах преобразования и хранения энергии (топливные элементы, фотоэлектрохимические преобразователи солнечной энергии, литий-воздушные аккумуляторы и др.) [3; 4]. Вместе с тем низкая скорость данной реакции в обычных условиях определяет необходимость оптимального выбора электрокаталитически активного электрода [5]. В настоящее время лучшими электрокатализаторами восстановления кислорода считаются дорогостоящие платиновые металлы благодаря их высокой каталитической активности и широкому диапазону рабочих условий [6–8]. Однако высокая стоимость и ограниченная доступность платины для промышленного производства тормозят широкое применение данных катализаторов [5]. В связи с этим перед учеными остро стоит проблема создания электрокаталитически активных электродов, не содержащих больших количеств платины. Привлекательной альтернативой платиновым металлам являются оксиды переходных металлов благодаря их сравнительно высокой каталитической активности по отношению к РВК в щелочных средах [1; 9].

Диоксид титана (TiO_2) и оксид индия(III) (In_2O_3) выделяются среди других оксидов переходных металлов высокой фотокаталитической активностью, химической стойкостью в щелочной среде, механической прочностью, а также возможностью легко регулировать их структуру и морфологию [10; 11]. Изучению электрокаталитической активности TiO_2 в РВК посвящены многочисленные исследования [12–15]. Показано, что эффективность протекания реакции на пленках TiO_2 определяется их структурой, морфологией, пористостью, а также концентрацией дефектных состояний в кристаллической решетке TiO_2 [12–15]. Электрокаталитическая активность In_2O_3 в РВК исследована в значительно меньшей степени [16]. В то же время высокая электропроводность данного оксида, обусловленная наличием большого количества кислородных вакансий, делает его привлекательным материалом для электрокаталитических применений. В ряде работ был показан синергизм влияния различных концентраций TiO_2 и In_2O_3 на фотокаталитические свойства гетероструктуры $\text{TiO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$ [11; 17; 18]. Благодаря тому, что энергия дна зоны проводимости у In_2O_3 ниже, чем у TiO_2 , появляется возможность переноса неравновесных электронов с TiO_2 на In_2O_3 . К настоящему времени установлено, что композиты $\text{TiO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$ проявляют высокую фотокаталитическую активность в отношении окисления органических соединений, однако электрокаталитические свойства этих гетероструктур изучены недостаточно.

Целью данной работы является исследование электрокаталитической активности мезопористых нанокристаллических пленок TiO_2 , In_2O_3 и $\text{TiO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$ в РВК в щелочной среде.

Материалы и методы исследования

Золь TiO_2 получали контролируемым гидролизом раствора TiCl_4 по методике, описанной в статье [19]. Согласно стандартной процедуре к 250 см^3 0,5 моль/л раствора TiCl_4 , подкисленного соляной кислотой, добавляли 12,5 % раствор аммиака до достижения pH 5. Полученный осадок отмывали центрифугированием, затем добавляли небольшое количество концентрированной азотной кислоты и диспергировали суспензию ультразвуковым диспергатором для получения стабильного прозрачного золя гидратированного оксида титана. Устойчивый золь $\text{In}(\text{OH})_3$ получали гидролизом 0,25 моль/л раствора $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ водным раствором аммиака до достижения pH 8. Осадок $\text{In}(\text{OH})_3$ промывали дистиллированной водой и обрабатывали ультразвуком согласно схеме синтеза, описанной в статье [18].

Мезопористые пленочные электроды на основе TiO_2 и In_2O_3 получали нанесением на вращающиеся титановые подложки коллоидных растворов TiO_2 , $\text{In}(\text{OH})_3$, а также смеси коллоидов TiO_2 и $\text{In}(\text{OH})_3$, содержащих 25; 50 и 75 мас. % TiO_2 . Полученные образцы прогревали при 170°C в течение 20 мин в целях закрепления пленки на поверхности подложки. Для получения пленок достаточной толщины нанесение золь и последующий прогрев повторяли 4 раза. Далее полученные образцы прогревали при 200°C и 450°C в течение 1 ч на воздухе в целях формирования нанокристаллической структуры.

Размеры нанокристаллитов в полученных золях, а также морфологию и толщину оксидных пленок исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопов Hitachi H-9000 и Hitachi S-4800 (Япония) соответственно. Фазовый состав определяли с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Спектры КРС записывали при комнатной температуре с применением конфокального спектрометра Nanofinder HE (LOTIS III, Беларусь – Япония). Регистрация спектров осуществлялась по схеме обратного рассеяния. Использовалось возбуждение излучением твердотельного лазера с длиной волны 532 нм. Разрешение спектрометра составляло $2,5 \text{ см}^{-1}$. Подводимая к образцу оптическая мощность была равна 2 мВт, а диаметр возбуждающего лазерного луча составлял около 1 мкм.

Электрокаталитическую активность оксидных пленок исследовали методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) на потенциостате-гальваностате Autolab PGSTAT 302N (Eco Chemie, Нидерланды). Измерение циклических вольтамперограмм проводили в насыщенном кислородом 0,1 моль/л растворе КОН в стандартной трехэлектродной электрохимической ячейке с ртутно-оксидным (Hg/HgO) электродом сравнения (Radiometer Analytical, Франция), заполненным 1 моль/л раствором КОН (все потенциалы в работе приведены относительно данного электрода сравнения), и вспомогательным электродом, изготовленным из платиновой фольги. Скорость развертки потенциала составляла 10 мВ/с.

Результаты и их обсуждение

При нанесении на вращающуюся подложку коллоидных растворов формируются однородные пленки, которые при прогреве трансформируются в нанокристаллические пленки TiO_2 , In_2O_3 и $\text{TiO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$ с мезопористой структурой (рис. 1). На микрофотографиях поверхности пленок TiO_2 и In_2O_3 можно различить нанопоры, средний размер которых составляет 5 и 15 нм соответственно. Исследования фрагментов пленок TiO_2 методом ПЭМ показали, что они состоят из нанокристаллитов TiO_2 , которые собраны в крупные агрегаты (рис. 2, а). Согласно данным ПЭМ высокого разрешения средний размер нанокристаллитов TiO_2 составляет 5 нм. Пленки In_2O_3 , полученные из золя $\text{In}(\text{OH})_3$, после прогрева при 200°C состоят из нанокристаллитов In_2O_3 размером 9–15 нм (рис. 2, б). Толщина полученных пленок составляет 350–400 нм.

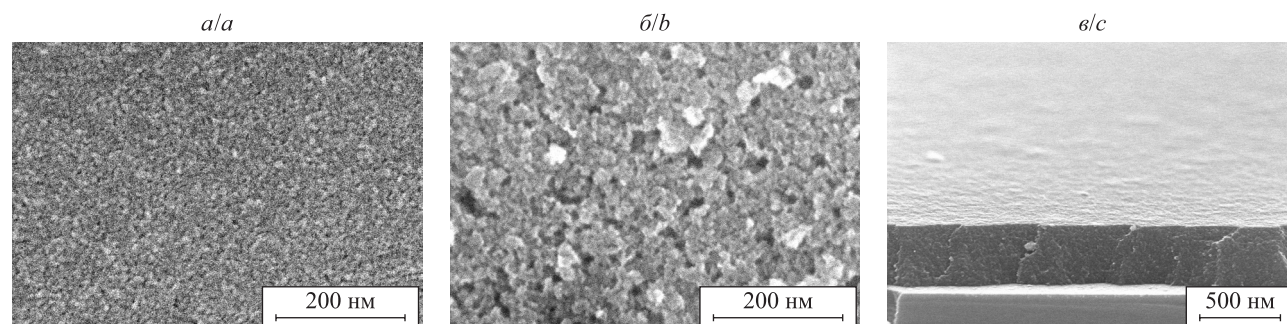


Рис. 1. СЭМ-микрофотографии пленок TiO_2 и In_2O_3 , прогретых при 200°C :
а, б – поверхность пленок TiO_2 и In_2O_3 соответственно; в – скол пленки TiO_2

Fig. 1. Scanning electron microscopy images of TiO_2 and In_2O_3 films heated at 200°C :
а, б – surface of TiO_2 and In_2O_3 films, respectively; в – cross section of TiO_2 film

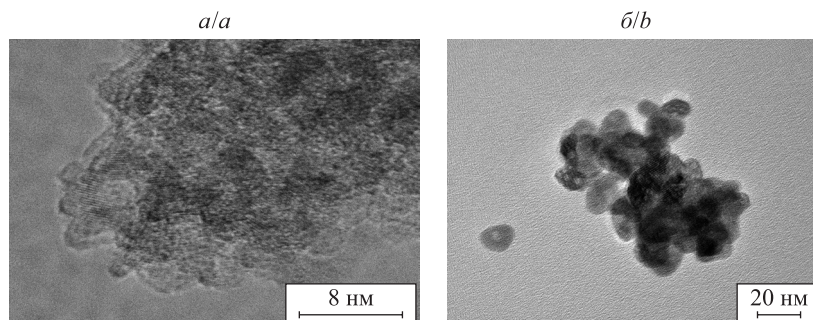


Рис. 2. ПЭМ-микрофотографии нанокристаллитов TiO_2 (а) и In_2O_3 (б)

Fig. 2. Transmission electron microscopy images of TiO_2 (a) and In_2O_3 (b) nanocrystallites

На рис. 3 представлены спектры КРС порошков и пленок TiO_2 , In_2O_3 , а также композитных пленок $\text{TiO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$, полученных из золей и прогретых при 200 и 450 °С. Спектры КРС мезопористой пленки TiO_2 и порошка TiO_2 , полученного из золя, демонстрируют колебания, характерные для кристаллической решетки анатаза: 151; 199; 396; 511 и 629 cm^{-1} . Согласно литературным данным в спектрах КРС коммерческого порошка поликристаллического анатаза наблюдаются пять пиков (при 144 (очень интенсивный); 200; 399; 518 и 639 cm^{-1}) [20]. Сдвиг максимума наиболее интенсивного пика при 144 cm^{-1} ($E_{g(1)}$) в сторону больших частот, а также уширение и сдвиги других пиков (B_{1g} , $A_{1g} + B_{1g}$, $E_{g(3)}$) в случае с нанокристаллическими пленками можно связать с наноразмерными эффектами [20] и наличием деформаций сжатия. Аналогичная тенденция отмечалась и в работах других авторов (см. [20; 21]). Пленки In_2O_3 , полученные из золя $\text{In}(\text{OH})_3$ и прогретые при 200 и 450 °С, состоят из нанокристаллического оксида индия(III) с объемно центрированной кубической решеткой. В спектрах КРС образца In_2O_3 , прогретого при 200 °С, были зарегистрированы две линии (при 127 и 302 cm^{-1}), относящиеся к деформационным колебаниям связи $\text{O} - \text{In} - \text{O}$. Прогрев при 450 °С приводил к появлению дополнительных линий при 130; 306; 363; 481; 493 и 627 cm^{-1} , связанных с валентными колебаниями связей $\text{O} - \text{In} - \text{O}$ и $\text{In} - \text{O} - \text{In}$ [22; 23] (см. рис. 3, а). В спектрах КРС композитных пленок $\text{TiO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$ присутствуют пики, относящиеся к характеристическим колебаниям связей TiO_2 и In_2O_3 , а также появляется дополнительная линия при 241 cm^{-1} , характерная для кристаллической решетки рутила [15]. Появление данной линии фиксировалось и для образца In_2O_3 , прогретого при 450 °С (см. рис. 3, б). Оно может быть связано с формированием тонкой термической пленки TiO_2 (рутил) под слоем In_2O_3 при прогреве. В композитах относительная интенсивность линий при 151 и 511 cm^{-1} , относящихся к симметричным валентным и несимметричным деформационным колебаниям связи $\text{Ti} - \text{O}$, уменьшается, что может быть обусловлено формированием связи $\text{Ti} - \text{O} - \text{In}$.

На рис. 4 представлены квазистационарные циклические вольтамперограммы РВК в щелочном растворе, полученные на электродах TiO_2 , In_2O_3 и $\text{TiO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$. Для электрода TiO_2 , прогретого при 200 °С, характерен рост катодного тока, связанного с РВК, при потенциалах отрицательнее –0,8 В (см. рис. 4, а), при этом на поляризационных кривых наблюдаются две волны тока с максимумами при –0,98 и –1,20 В. Следует отметить, что вторая волна наблюдается только на вольтамперограммах, полученных на мезопористых электродах TiO_2 или композитных электродах с низким содержанием In_2O_3 . Увеличение температуры прогрева электрода TiO_2 до 450 °С приводит к снижению перенапряжения РВК примерно на 100 мВ. Для электродов In_2O_3 , прогретых при 200 °С, РВК начинается при существенно более отрицательных потенциалах ($E < -1,2$ В). Увеличение температуры прогрева электродов In_2O_3 до 450 °С приводит к существенному сдвигу максимума катодной волны РВК в область более положительных значений потенциалов приблизительно на 500 мВ (см. рис. 4, б). В случае с композитными электродами $\text{TiO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$, прогретыми при 200 °С, волна РВК последовательно сдвигается в катодную сторону по мере увеличения содержания In_2O_3 в композите (см. рис. 4, а). В то же время для композитов, прогретых при 450 °С, наблюдается более сложная зависимость: наибольшим перенапряжением РВК обладает композит, содержащий 75 мас. % TiO_2 , а наименьшим – чистый In_2O_3 (см. рис. 4, б). Кроме того, установлено, что потенциал переднего фронта волны РВК хорошо коррелирует с потенциалом начала фототока (E_{on}) на электродах TiO_2 , In_2O_3 и $\text{TiO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$, измеренным в работе [11]. Следует отметить, что значение E_{on} позволяет оценить энергетическое положение дна зоны проводимости оксидов, т. е. энергию электронов, при участии которых протекают процессы электровосстановления, в том числе процесс восстановления кислорода [11]. Характерно, что потенциал начала фототока для композита, содержащего 75 мас. % TiO_2 и прогретого при 450 °С, более отрицательный, чем для TiO_2 и других композитов, прогретых при той же температуре. Вместе с тем композит $\text{TiO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$, содержащий 25 мас. % TiO_2 , демонстрирует потенциал начала фототока примерно на 0,15 В положительнее, чем электрод TiO_2 [11]. При увеличении температуры прогрева чистого In_2O_3 от 200 до 450 °С потенциал начала фототока сдвигается в область более положительных значений приблизительно на 600 мВ [24] по аналогии со сдвигом волны РВК на этих электродах.

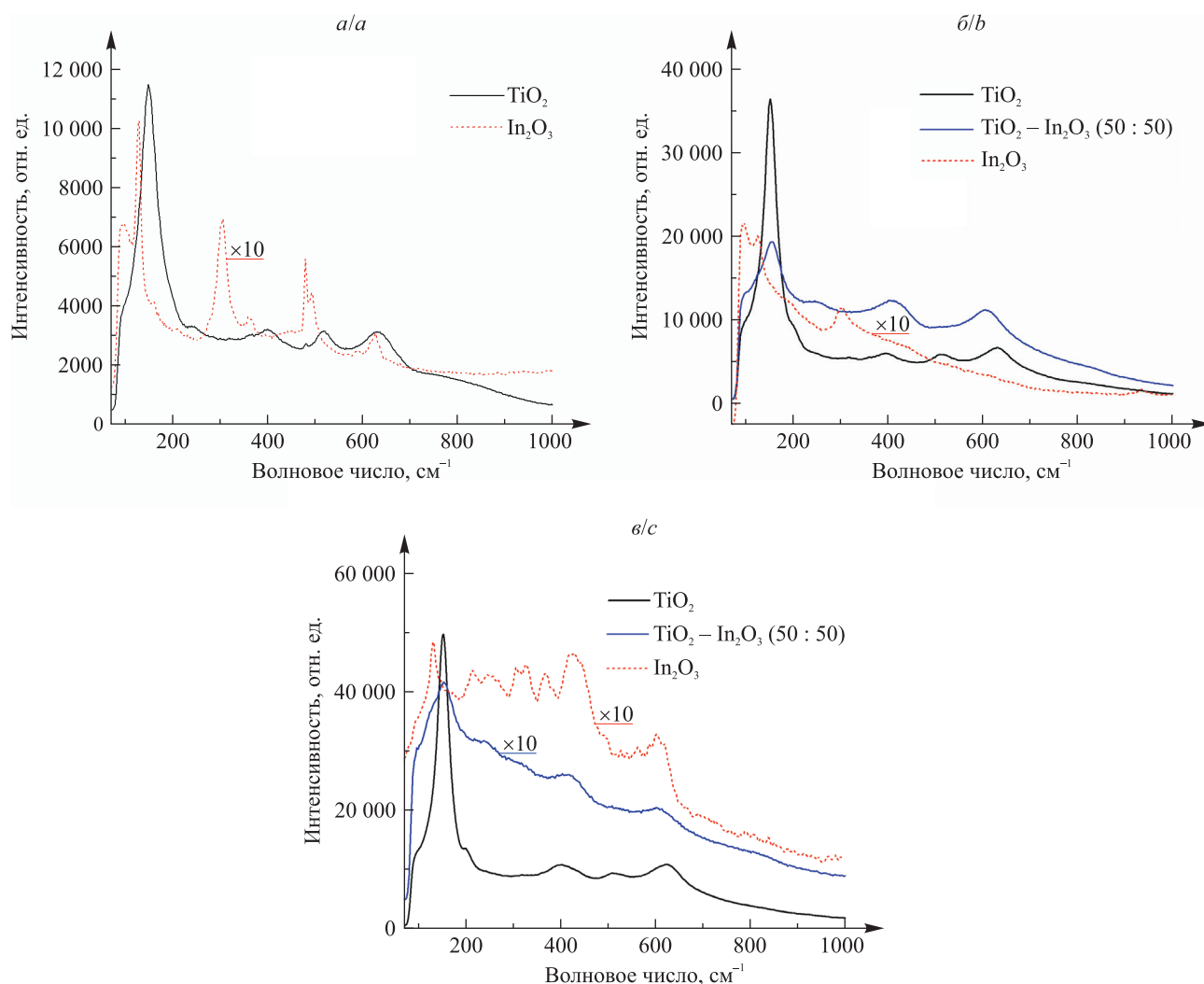


Рис. 3. Спектры КРС для порошков TiO_2 и In_2O_3 (а) и пленок TiO_2 , In_2O_3 и $\text{TiO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$ (б, в), прогретых при 200 °С (б) и 450 °С (а, в)

Fig. 3. Raman spectra for powders of TiO_2 and In_2O_3 (a) and films of TiO_2 , In_2O_3 and $\text{TiO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$ (b, c) heated at 200 °C (b) and 450 °C (a, c)

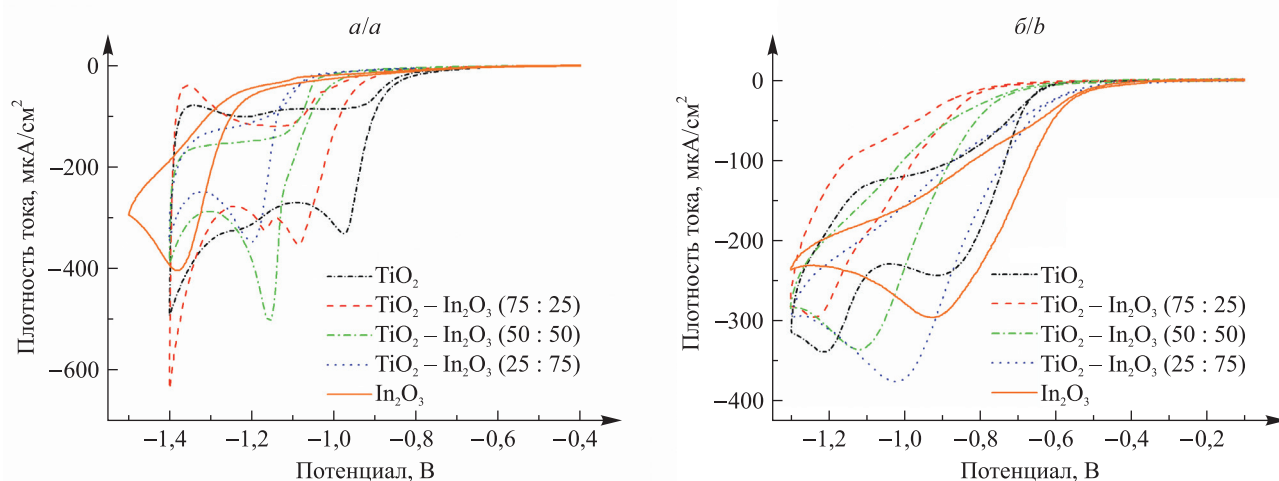


Рис. 4. ЦВА-кривые восстановления кислорода в 0,1 моль/л растворе KOH на электродах TiO_2 , In_2O_3 и $\text{TiO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$, прогретых при 200 °С (а) и 450 °С (б)

Fig. 4. CV curves of oxygen reduction in 0.1 mol/L KOH solution on TiO_2 , In_2O_3 and $\text{TiO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$ electrodes annealed at 200 °C (a) and 450 °C (b)

Сложное электрохимическое поведение композитных электродов $\text{TiO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$ в РВК можно объяснить особенностями состава и структуры оксидной пленки, влияющими на транспорт носителей заряда и распределение общего скачка потенциала в наноструктурированных образцах в условиях внешней поляризации. Важно отметить, что в наноструктурированных пленках транспорт основных носителей заряда (электронов) через пленку осуществляется по прыжковому механизму, когда границы раздела между нанокристаллитами лимитируют скорость переноса электронов. Из данных измерений проводимости, представленных в работе [11], следует, что транспорт носителей заряда в композитах $\text{TiO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$, прогретых при 450 °С, осуществляется в основном через частицы In_2O_3 , имеющие существенно более низкое удельное сопротивление по сравнению с частицами TiO_2 . Увеличение содержания In_2O_3 в составе композита до 50 мас. % приводит к резкому увеличению проводимости композитов, что связано с достижением порога перколяции, обусловленного образованием бесконечных трехмерных кластеров взаимо контактирующих наночастиц In_2O_3 . Однако пленки In_2O_3 , прогретые при более низкой температуре (200 °С), имеют значительно более высокое удельное сопротивление вследствие меньшей кристалличности, а также большого количества гидроксильных групп на поверхности нанокристаллитов In_2O_3 , которые препятствуют прыжковому транспорту электронов между нанокристаллитами при движении от подложки к поверхности электрода. Таким образом, в случае с композитами, прогретыми при 200 °С, транспорт электронов от подложки через оксидный слой к адсорбированному из раствора кислороду может осуществляться в основном через наночастицы TiO_2 .

Заключение

Получены однородные наноструктурированные электроды TiO_2 , In_2O_3 и $\text{TiO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$ и исследована их электрокаталитическая активность в РВК в щелочной среде. С использованием метода СЭМ установлено, что сформированные оксидные пленки характеризуются мезопористой структурой с неупорядоченным распределением пор и имеют толщину 350–400 нм. С помощью метода спектроскопии КРС выявлено, что пленки после прогрева при 200 и 450 °С имеют нанокристаллическую структуру и что они представлены фазой анатаза (пленка TiO_2) и фазой оксида индия(III) с объемно центрированной кубической решеткой (пленка In_2O_3), а также смесью этих фаз (композит $\text{TiO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$). Показано, что эффективность протекания РВК на электродах TiO_2 , In_2O_3 и $\text{TiO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$ определяется природой оксида, составом композитных систем, состоянием поверхности и размером нанокристаллитов оксидов, которые влияют на транспорт носителей заряда от подложки через оксидный слой к адсорбированным из раствора реагентам. На пленке In_2O_3 и композите $\text{TiO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$ (25 : 75), прогретых при 450 °С, процесс электровосстановления кислорода протекает с наименьшим перенапряжением по сравнению с другими исследованными образцами. В случае с пленками $\text{TiO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$, прогретыми при 200 °С, эффективность РВК уменьшается по мере увеличения содержания In_2O_3 в композите. Из электрохимических и фотоэлектрохимических измерений следует, что перенос электронов в композитных системах $\text{TiO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$, прогретых при 450 °С, осуществляется в основном через взаимо контактирующие частицы In_2O_3 и резко облегчается при образовании бесконечного трехмерного кластера из них. В случае с композитами, прогретыми при 200 °С, транспорт электронов осуществляется в основном через наночастицы TiO_2 .

Библиографические ссылки

1. Bonnefont A, Ryabova AS, Schott T, Kéranguéven G, Istomin SYa, Antipov EV, et al. Challenges in the understanding oxygen reduction electrocatalysis on transition metal oxides. *Current Opinion in Electrochemistry*. 2019;14:23–31. DOI: 10.1016/j.coelec.2018.09.010.
2. Xue Y, Sun S, Wang Q, Dong Z, Liu Z. Transition metal oxide-based oxygen reduction reaction electrocatalysts for energy conversion systems with aqueous electrolytes. *Journal Materials Chemistry A*. 2018;6(23):10595–10626. DOI: 10.1039/C7TA10569J.
3. Li D, Lv H, Kang Y, Markovic NM, Stamenkovic VR. Progress in the development of oxygen reduction reaction catalysts for low-temperature fuel cells. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*. 2016;7:509–532. DOI: 10.1146/annurev-chembioeng-080615-034526.
4. Calvo EJ, Mozshukhina N. A rotating ring disk electrode study of the oxygen reduction reaction in lithium containing non aqueous electrolyte. *Electrochemistry Communications*. 2013;31:56–58. DOI: 10.1016/j.elecom.2013.03.005.
5. Qin J, Zhang Y, Leng D, Feng Y. The enhanced activity of Pt – Ce nanoalloy for oxygen electroreduction. *Scientific Reports*. 2020;10:14837. DOI: 10.1038/s41598-020-71965-0.
6. Erikson H, Antoniasini RM, Solla-Gullón J, Torresi RM, Tammeveski K, Feliu JM. Oxygen electroreduction on small (<10 nm) and {100}-oriented Pt nanoparticles. *Electrochimica Acta*. 2022;403:139631. DOI: 10.1016/j.electacta.2021.139631.
7. Shao M, Chang Q, Dodelet J-P, Chenitz R. Recent advances in electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *Chemical Reviews*. 2016;116(6):3594–3657. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00462.
8. Hussain S, Erikson H, Kongi N, Sarapu A, Solla-Gullón J, Maia G, et al. Oxygen reduction reaction on nanostructured Pt-based electrocatalysts: a review. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020;45(56):31775–31797. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.08.215.
9. Trasatti S. Interfacial electrochemistry of conductive oxides for electrocatalysis. In: Wieckowski A, editor. *Interfacial electrochemistry: theory, experiment, and applications*. New York: Marcel Dekker, Inc.; 1999. p. 769–793.

10. Bagheri S, Mohd Hir ZA, Termeh Yousefi A, Bee Abdul Hamid S. Progress on mesoporous titanium dioxide: synthesis, modification and applications. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2015;218:206–222. DOI: 10.1016/j.micromeso.2015.05.028.
11. Poznyak SK, Talapin DV, Kulak AI. Structural, optical, and photoelectrochemical properties of nanocrystalline TiO_2 – In_2O_3 composite solids and films prepared by sol-gel method. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2001;105(21):4816–4823. DOI: 10.1021/jp003247r.
12. Sacco A, Garino N, Lamberti A, Pirri CF, Quaglio M. Anodically-grown TiO_2 nanotubes: effect of the crystallization on the catalytic activity toward the oxygen reduction reaction. *Applied Surface Science*. 2017;412:447–454. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.03.224.
13. Miao F, Gao M, Yu X, Xiao P, Wang M, Wang Y, et al. TiO_2 electrocatalysis via three-electron oxygen reduction for highly efficient generation of hydroxyl radicals. *Electrochemistry Communications*. 2020;113:106687. DOI: 10.1016/j.elecom.2020.106687.
14. Maltanova HM, Konakov AO, Gaevskaya TV, Belko NV, Samtsov MP, Poznyak SK. Electrocatalytic and photoelectrochemical properties of nanotubular TiO_2 electrodes thermally treated in air and hydrogen. *Journal of Applied Spectroscopy*. 2024;90(6):1241–1254. DOI: 10.1007/s10812-024-01660-9.
15. Мальтанова АМ, Брежнева НЮ, Мазаник АВ, Мажейко СО, Гаевская ТВ, Скорб ЕВ и др. Электрокатализ реакции восстановления кислорода на модифицированных наночастицами золота диоксидтитановых пленках с различной морфологией. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия*. 2020;2:63–75. DOI: 10.33581/2520-257X-2020-2-63-75.
16. Woo SM, Kim HS, Youn PJ, Lee KR, Kang GM, You S-H, et al. Reactive metal – support interaction of In_2O_3 / crystalline carbon hybrid support for highly durable and efficient oxygen reduction reaction electrocatalyst. *Chemical Engineering Journal*. 2025; 505:159586. DOI: 10.1016/j.cej.2025.159586.
17. Shchukin D, Poznyak S, Kulak A, Pichat P. TiO_2 – In_2O_3 photocatalysts: preparation, characterisations and activity for 2-chlorophenol degradation in water. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2004;162(2–3):423–430. DOI: 10.1016/S1010-6030(03)00386-1.
18. Poznyak SK, Kulak AI. Characterization and photoelectrochemical properties of nanocrystalline In_2O_3 film electrodes. *Electrochimica Acta*. 2000;45(10):1595–1605. DOI: 10.1016/S0013-4686(99)00319-9.
19. Ovodok E, Maltanova H, Poznyak S, Ivanovskaya M, Kudlash A, Scharnagl N, et al. Synthesis and characterization of efficient TiO_2 mesoporous photocatalysts. *Materials Today: Proceedings*. 2017;4(11, part 2):11526–11533. DOI: 10.1016/j.matpr.2017.09.062.
20. Swamy V, Kuznetsov A, Dubrovinsky LS, Caruso RA, Shchukin DG, Muddle BC. Finite-size and pressure effects on the Raman spectrum of nanocrystalline anatase TiO_2 . *Physical Review B*. 2005;71(18):184302. DOI: 10.1103/PhysRevB.71.184302.
21. Shul'ga YuM, Matyushenko DV, Kabachkov EN, Kolesnikova AM, Kurkin EN, Domashnev IA, et al. Correlation between the $E_g(1)$ oscillation frequency and half-width of the (101) peak in the X-ray diffraction pattern of TiO_2 anatase nanoparticles. *Technical Physics*. 2010;55(1):141–143. DOI: 10.1134/S1063784210010238.
22. Liu D, Lei W, Qin S, Hou L, Liu Z, Cui Q, et al. Large-scale synthesis of hexagonal corundum-type In_2O_3 by ball milling with enhanced lithium storage capabilities. *Journal of Materials Chemistry A*. 2013;1(17):5274–5278. DOI: 10.1039/C3TA00182B.
23. Malashchona MV, Poznyak SK, Streltsov EA, Kulak AI, Korolik OV, Mazanik AV. Photoelectrochemical and Raman characterization of In_2O_3 mesoporous films sensitized by CdS nanoparticles. *Beilstein Journal of Nanotechnology*. 2013;4:255–261. DOI: 10.3762/bjnano.4.27.
24. Малащенко НВ, Позняк СК, Стрельцов ЕА, Кулак АИ. Сенситизация фотоэлектрохимических процессов в наногетероструктурах $\text{In}_2\text{O}_3/\text{CdS}$. В: Ивашкевич ОА, Воробьева ТН, Аршанский ЕЯ, Браницкий ГА, Василевская ЕИ, Гапоник ПН и др., редакторы. *Свиридовские чтения. Выпуск 8*. Минск: БГУ; 2012. с. 93–100.

Получена 27.06.2025 / принята 01.08.2025.
Received 27.06.2025 / accepted 01.08.2025.