

На правах рукописи

Виног

Виноградов Кирилл Юрьевич

**МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ
ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА
В ЩЕЛОЧНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ**

1.4.4. Физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Саратов – 2025

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» на кафедре физической химии и хроматографии

Научный руководитель: **Буланова Анджела Владимировна**
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Хамизов Руслан Хажсетович**
Член-корреспондент РАН, доктор химических наук,
профессор, директор Института геохимии и
аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН

Ушаков Арсений Владимирович
кандидат химических наук, доцент кафедры
физической химии ФГБОУ ВО «Саратовский
национальный исследовательский государственный
университет имени Н.Г. Чернышевского»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Самарский государственный технический
университет»

Защита состоится «15» мая 2025 г. в 14:00 на заседании диссертационного совета 24.2.392.03 созданного на базе ФГБОУ ВО «СГУ имени Н.Г. Чернышевского» по адресу: 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83, корп. I, Институт химии СГУ.

С диссертацией можно ознакомиться в Зональной научной библиотеке имени В.А. Артисевич ФГБОУ ВО «СГУ имени Н.Г. Чернышевского» (410012, г. Саратов, ул. Университетская, д. 42) и на сайте <https://www.sgu.ru/research/dissertation-council/24-2-392-03/kandidatskaya-dissertaciya-vinogradov-k-yu>

Автореферат разослан «___» _____ 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.2.392.03
доктор химических наук, доцент

Русанова Т.Ю.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования.

Для решения практических задач, стоящих перед разработчиками новых материалов для промышленных и бытовых нужд, необходим физико-химический подход, позволяющий прогнозировать свойства материалов и вести их направленный синтез. Наличие высокоточного и прецизионного оборудования для физико-химических исследований позволяет с высокой достоверностью оценить качественный и количественный состав новых, впервые полученных материалов и оценить их рабочие характеристики. Использование квантово-химического моделирования структуры материалов и прогнозирование их свойств, в частности, в качестве катализаторов для топливных элементов (ТЭ), позволяет получать материалы, обеспечивающие высокую эффективность протекания процессов. ТЭ являются перфективными источниками получения «чистой» электроэнергии; они экологичны и энергоэффективны. Работа ТЭ основана на реакциях восстановления кислорода (РВК) и окисления водорода (РОВ). В отсутствие катализаторов эти реакции протекают медленно и неэффективно. В настоящее время в качестве катализаторов РВК и РОВ используются платина, содержащаяся в количестве ~40% от массы носителя, что значительно увеличивает стоимость ТЭ и затрудняет их широкую коммерциализацию. Разработке недорогих, не содержащих платину, катализаторов РВК и РОВ посвящены исследования многих научных групп, однако проблема до сих пор остается нерешенной и требует комплексного подхода, сочетающего теоретические и экспериментальные методы.

Для катализаторов РВК и РОВ традиционно используются углеродные носители. В последнее время при разработке новых катализаторов используют графен, оксид графена, углеродные нанотрубки, ультрадисперсные алмазы. Допирование и модифицирование этих углеродных материалов металлами и неметаллами позволяет существенно увеличить их каталитическую активность.

Для получения катализаторов на углеродных носителях используют различные модификаторы и допанты: наночастицы металлов и сплавов, одноатомные модификаторы или неметаллические прекурсоры.

Настоящее диссертационное исследование посвящено получению новых углеродных материалов, допированных азотом и модифицированных переходными металлами; исследованию их физико-химических свойств и прогнозированию на основе квантово-химических расчётов их каталитической активности в РВК.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и рамочной программы БРИКС в рамках научного проекта № 19-53-80033, а также за счет гранта Российского научного фонда № 23-73-00063, <https://rscf.ru/project/23-73-00063/>

Цель работы: разработать и провести физико-химические исследования новых углеродных материалов и изучить возможность их применения в качестве катализаторов реакции восстановления кислорода.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи:**

1. С применением квантово-химического подхода при использовании метода DFT смоделировать свойства углеродных материалов, допированных азотом и модифицированных переходными металлами, в реакции электрохимического восстановления кислорода и выбрать наиболее перспективные материалы.

2. С учётом полученных квантово-химических данных разработать методики синтеза углеродных материалов, допированных азотом и модифицированных переходными металлами, проявляющих каталитическую активность в реакции электрохимического восстановления кислорода.

3. Изучить текстурные и морфологические характеристики, элементный и фазовый состав синтезированных материалов с использованием физико-химических методов исследования.

4. Изучить каталитические свойства синтезированных материалов в реакции восстановления кислорода в щелочном электролите вольтамперометрическими методами и выявить взаимосвязь электрохимических характеристик с физико-химическими параметрами.

5. На основании полученных модельных и экспериментальных результатов предложить к применению в щелочных топливных элементах неплатиновые катализаторы реакции восстановления кислорода, приближающиеся по эффективности к коммерческим платиновым катализаторам.

Научная новизна.

1. С помощью квантово-химических расчетов смоделирована реакция электрохимического восстановления кислорода в щелочном электролите на углеродных материалах, допированных азотом и модифицированных переходными металлами. Определены наиболее вероятные энергетический путь протекания реакции и структуры активных центров. Выявлены наиболее перспективные материалы для последующего практического исследования.

2. Разработаны методики синтеза моно- и полиметаллических углеродных материалов, допированных азотом и модифицированных кобальтом, никелем, медью, палладием и серебром с помощью высокотемпературного пиролиза фталоцианинов при температуре выше 900°C в инертной атмосфере.

3. Получен массив данных физико-химических и электрохимических исследований для впервые синтезированных материалов и оценена их эффективность и коррозионная стойкость в условиях реакции электрохимического восстановления кислорода в щелочной среде.

4. Показано влияние природы и текстурных характеристик углеродного носителя и металлов на кинетику и термодинамику реакции электрохимического восстановления кислорода в щелочной среде.

Теоретическая и практическая значимость работы. Результаты работы вносят вклад в развитие физической химии, в частности методик квантово-химического моделирования углеродных материалов, синтеза углеродных материалов и связи физико-химических и электро-каталитических свойств. Разработанные материалы могут быть использованы в качестве катодных катализаторов в щелочных топливных элементах.

Личный вклад автора. В диссертации представлены результаты исследований, выполненных лично автором. Личный вклад автора заключается в

проведении обзора литературы, постановке задач, в проведении экспериментальных исследований на базе Самарского национального исследовательского университета имени академика С.П. Королёва (Самарского университета), обработке, систематизации и обобщении полученных результатов. Обсуждение результатов работы проводилось совместно с научным руководителем А.В. Булановой и доцентом кафедры физической химии и хроматографии Р.В. Шафигулиным.

Основными новыми научными результатами и положениями, которые автор выносит на защиту, являются:

1. Результаты квантово-химического моделирования одноатомных катализаторов и выявление ряда активности в зависимости от центрального металла.
2. Методика синтеза углеродных материалов, модифицированных переходными металлами и допированных азотом методом термолиза.
3. Результаты исследования морфологии и текстурных характеристик синтезированных материалов.
4. Экспериментальные данные электрокаталитических характеристик полученных материалов в реакции восстановления кислорода в щелочной среде.
5. Закономерности влияния природы углеродного носителя, а также природы модификатора и условий синтеза на электрокаталитические свойства получаемых материалов.

Степень достоверности результатов. Достоверность результатов обеспечена использованием комплекса обоснованных и широко используемых физико-химических методов (низкотемпературной сорбция-десорбция азота, рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА), термогравиметрического анализа (ТГА), спектроскопии комбинационного рассеяния, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), рентгеновской дифрактометрии (РФА) и вольтамперометрии) на сертифицированном оборудовании, статистической обработкой и высокой воспроизводимостью полученных экспериментальных данных.

Апробация результатов. Основные результаты диссертационной работы, ее выводы и положения представлены на конференциях: IV Всероссийская с международным участием школа-конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Материалы и технологии XXI века» (г. Казань, 2021); III Всероссийская научно-практическая конференция «Устойчивое развитие, экоинновации и зеленые экономика и технологии», посвященная 90-летию СГЭУ (г. Самара, 2021); Всероссийский симпозиум и школа-конференция молодых ученых «Физико-химические методы в междисциплинарных экологических исследованиях» (г. Севастополь, 2021); XLI Международная научно-практической конференция "Фундаментальные и прикладные научные исследования: актуальные вопросы, достижения и инновации" (г. Пермь, 2021); VII Всероссийская конференция с международным участием "Техническая химия. От теории к практике", посвященная 50-летию академической науки на Урале (г. Пермь, 2022); Девятый всероссийский симпозиум и школа-конференция молодых ученых "Кинетика и динамика сорбционных процессов", приуроченные к 150-летию со дня рождения М.С. Цвета (г. Сочи, 2022); V Всероссийская с международным участием школа-конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Материалы и технологии XXI века» (г. Казань, 2022); ASAM-8. The 8th Asian Symposium on Advanced Materials (г. Новосибирск, 2023); Всероссийский научно-практический семинар "Инновации и "зелёные" технологии в газохимии и нефтепереработке" (г. Самара, 2023); Всероссийская конференция и школа-конференция молодых ученых «Физико-химические методы в междисциплинарных экологических исследованиях» (г. Севастополь, 2023), VIII Всероссийская конференция с международным участием «Техническая химия. От теории к практике», посвященной 300-летию Российской академии наук (г. Пермь, 2024), XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, (Федеральная территория «Сириус», 2024).

Опубликование результатов работы. Материалы диссертации опубликованы в 21 научном труде, в том числе 8 статьях в журналах, включенных

в Перечень ВАК, и входящих в базы цитирования Scopus, а также в 13 тезисах докладов на конференциях различного уровня.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 152 источника. Материал диссертации изложен на 145 страницах машинописного текста, содержит 56 рисунков и 24 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приведены актуальность работы, научная новизна и ее практическая и теоретическая значимость, методология и методы исследования, сформулированы цель и задачи исследования, а также выдвинуты положения, выносимые на защиту.

Первая глава представляет собой обзор литературы, в котором приведена информация об основных видах углеродных материалов, применении их в качестве носителей, модификаторов и допантов в современных разрабатываемых материалах, а также о методах моделирования активности материалов в РВК.

В настоящее время одними из наиболее распространённых углеродных материалов являются алмазы, графит, карбины, угли, стеклоуглерод, сажи, углеродные нанотрубки и другие. В качестве носителей чаще всего используют углеродные нанотрубки, оксид графена, мезопористые угли и другие. В качестве модификаторов чаще всего выступают наночастицы переходных металлов. Для повышения активности применяют допирование носителя неметаллами: азотом, серой, фосфором. Квантово-химическое моделирование реакции на различных катализаторах проводят методом теории функционала плотности (DFT), задавая в качестве модели предполагаемую структуру активного центра. На основании проведенного литературного обзора были поставлены цель и задачи исследования.

Во второй главе дано описание объектов и методов исследования. Представлен метод квантово-химического моделирования реакции на модельных системах. Моделирование проводилось методом теории функционала плотности с использованием функционала b3lyp и базиса 6-31G*, как наиболее

распространённые для моделирования РВК. Модель представляла собой фрагмент графена с включенными в его структуру четырьмя атомами азота и ионом металла в степени окисления +2 (MeN_4 ; Me - Co, Cu, Ni, Cr, Mn, Zn) (рис. 1).

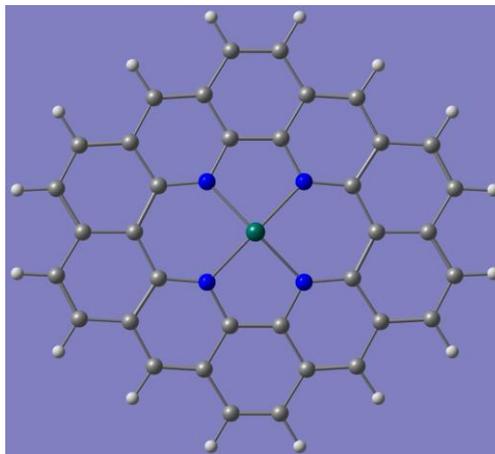


Рисунок 1 – Структура модельной системы. Серые сферы – углерод, синие – азот, белые – водород, зелёные – исследуемый металл (Co, Cu, Ni, Cr, Mn, Fe или Zn).

При синтезе углеродных материалов брали точные навески соответствующего углеродного носителя (MWCNT, GO, UDD) диспергировали в этиловом спирте с добавлением расчётных навесок прекурсоров (фталоцианинов или солей) металлов – 5-10 %масс. на каждый металл в готовом материале. Реакционную смесь подвергали пиролизу в атмосфере азота. Время пиролиза 1 час. MWCNT_Ag_Pd был получен при диспергировании полученного ранее MWCNT_Ag и хлорида палладия с последующим пиролизом при 900°C по аналогичной схеме (одностадийный синтез не предполагался возможным ввиду образования осадка хлорида серебра). Количественное содержание металлов в синтезированных материалах подтверждён ТГА.

Синтез мезопористых углеродных материалов (СМК) осуществляли темплатным методом. В качестве темплатов использовали силикагели MCM-48 (СМК-1) и SBA-15 (СМК-3). Для получения мезопористых углей синтезированные образцы силикатных материалов дважды пропитывали водным раствором сахарозы, содержащим серную кислоту. Карбонизацию завершали пиролизом с нагревом до 600°C в атмосфере азота. Полученный углерод-силикатный композит обрабатывали раствором HF при температуре 50°C.

При приготовлении образцов, легированных азотом (СМК-1_N и СМК-3_N), анилин и водный раствор HCl (2 М) смешивали при комнатной температуре, полученную смесь добавляли к дисперсному раствору с мезопористым углем и перемешивали ультразвуком в течение 5 мин. К полученной смеси добавляли $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (мольное соотношение анилина к FeCl_3 2:3), что инициировало окислительную полимеризацию *in situ*. Полученный композит промывали деионизированной водой и этанолом и нагревали в атмосфере азота при 900°C .

Для приготовления углеродных материалов на основе СМК-1, СМК-3, СМК-1_N и СМК-3_N, модифицированных палладием, на полученные образцы наносили PdCl_2 методом однократной пропитки. Восстановление хлорида палладия проводили в токе водорода при 350°C в течение 2 часов. Содержание металлов в полученных углеродных материалах составляло от 5 до 10 % масс.

В третьей главе приведены результаты квантово-химического моделирования реакции электрохимического восстановления кислорода на модельных системах. В результате исследования были получены энергетические профили для модельных систем с центральными атомами – металлами от хрома до цинка (рис. 2)

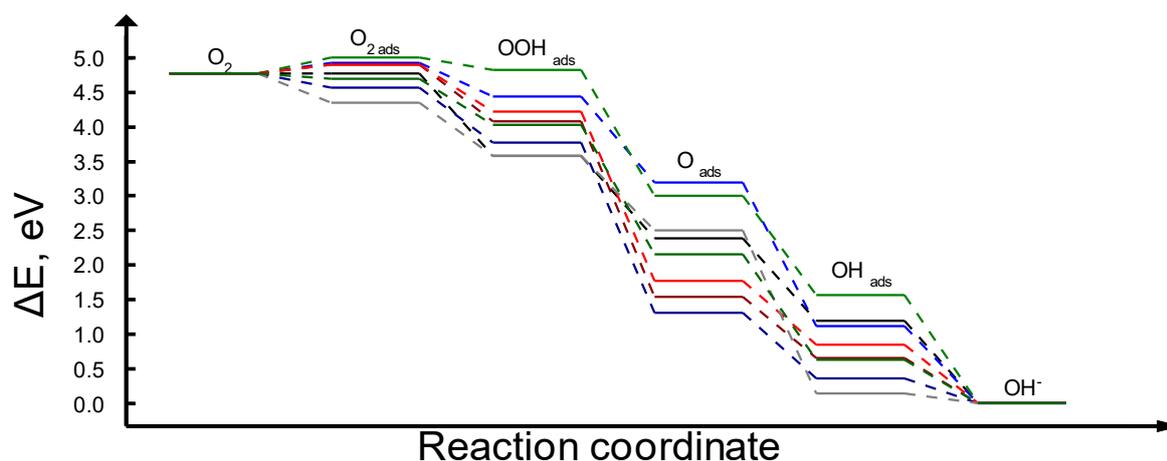


Рисунок 2 – Профиль свободной энергии ORR на исследуемых модельных системах: CoN_4 - красный; CuN_4 - синий; NiN_4 - зеленый; MnN_4 - темно-синий; ZnN_4

- серый; $\text{Cr}(\text{OH})\text{N}_4$ - темно-зеленый, FeN_4 – темно-красный. Идеальные энергетические характеристики реакции РВК - черный.

Энергии каждой из ступеней и перенапряжения приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Высвобождение свободной энергии на элементарных стадиях реакции ORR (эВ).

Модельная система	ZnN_4	NiN_4	MnN_4	CuN_4	$\text{Cr}(\text{OH})\text{N}_4$	FeN_4	CoN_4
$\text{O}_2 \rightarrow \text{OON}$	0,77	0,18	0,80	0,48	0,67	0,82	0,68
$\text{OON} \rightarrow \text{O}$	1,08	1,83	2,47	1,08	1,88	2,55	2,45
$\text{O} \rightarrow \text{OH}$	2,37	1,44	0,96	2,26	1,52	0,88	0,93
$\text{OH} \rightarrow \text{OH}^-$	0,14	1,57	0,36	1,12	0,63	0,66	0,85
Перенапряжение, В	1,06	1,02	0,84	0,72	0,56	0,54	0,52

Эффективность процесса определяется стадией с наименьшим выделением энергии, определяющей перенапряжение на катализаторе. Чем ниже перенапряжения, тем ближе свойства катализатора к идеальным. Кобальтсодержащая система характеризуется наименьшим перенапряжением и является наиболее перспективным материалом. Для дальнейшего практического исследования в качестве источников металлов и азота были выбраны фталоцианины кобальта (как самый эффективный), меди (распространённый и дешёвый пигмент) и никеля.

В четвертой главе приведены данные исследований текстурных, морфологических и электрокаталитических характеристик синтезированных образцов на основе MWCNT, GO и UDD.

Синтезированы биметаллические углеродные материалы на основе фталоцианинов меди и кобальта с небольшим содержанием палладия на различных углеродных подложках - оксиде графена (GO), ультрадисперсных алмазах (UDD) и углеродных нанотрубках (MWCNT). Показано, что процесс допирования MWCNT фталоцианинами металлов приводит к существенному изменению упорядоченности поверхности углеродного материала с образованием дефектов; для UDD и GO такого эффекта не наблюдается. Анализируя изменения в КР-спектре полученных материалов относительно исходных носителей (рис. 3),

было установлено, что высокотемпературная обработка MWCNT фталоцианинами металлов приводит к допированию углеродного материала азотом.

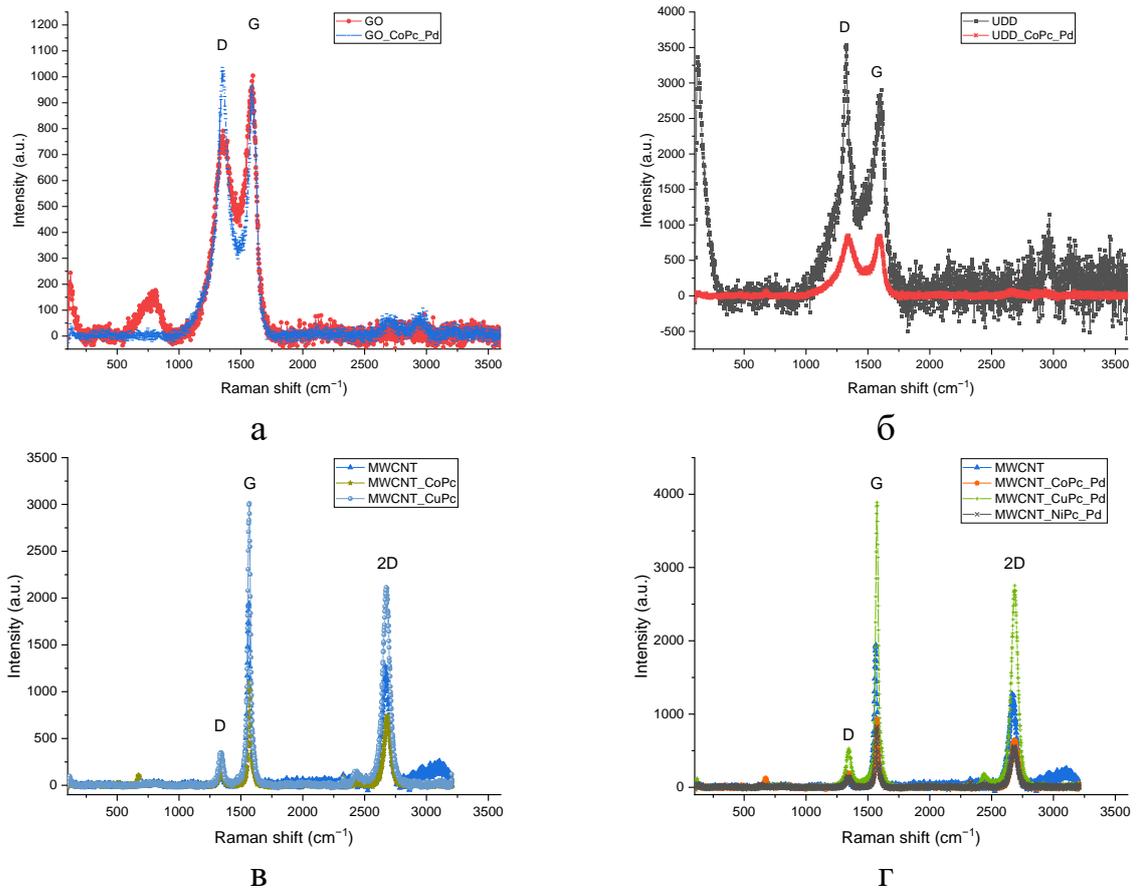


Рисунок 3 – Спектры КР синтезированных материалов и исходных углеродных носителей: а – GO, б – UDD, в – MWCNT, г – MWCNT и Pd.

Кроме того, с помощью сканирующей электронной микроскопии (рис. 4) установлено, что металлические частицы на MWCNT неравномерно распределяются на поверхности нанотрубок.

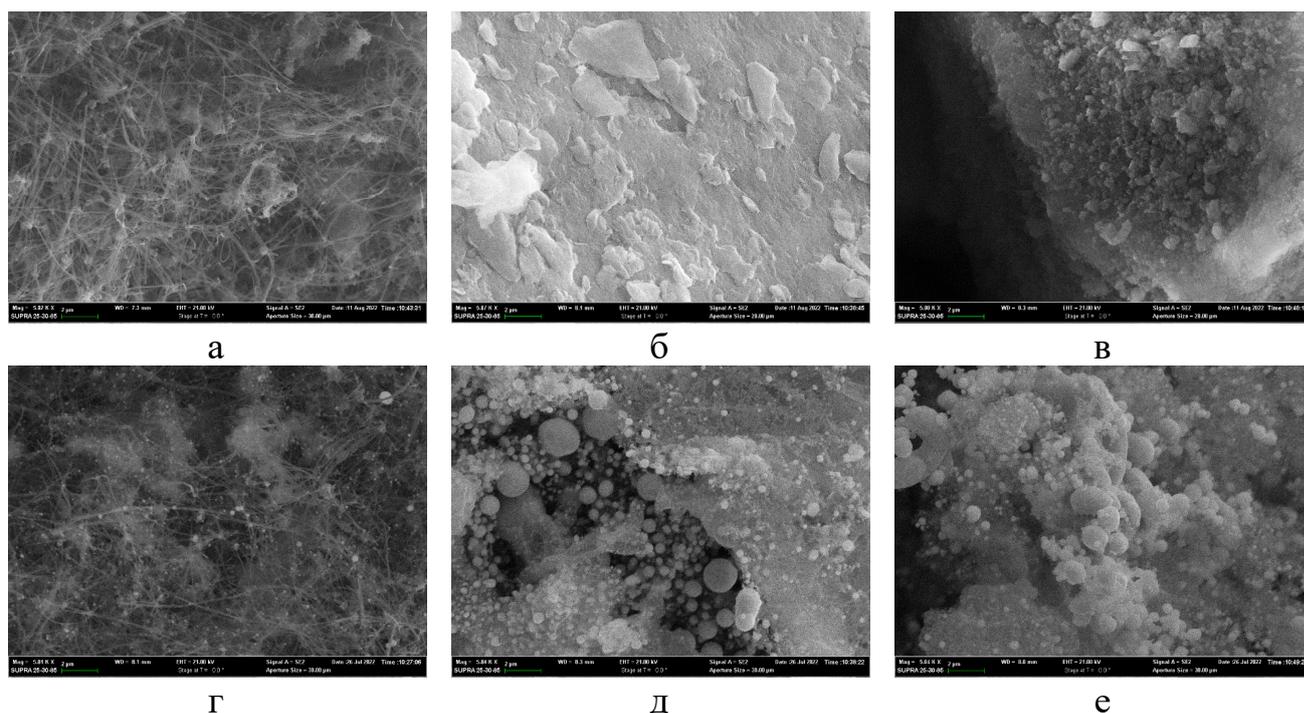


Рисунок 4 – СЭМ-фотографии: а – MWCNT; б – GO;

в – UDD; г – MWCNT_CoPc_Pd; д – GO_CoPc_Pd; е – UDD_CoPc_Pd

В реакции восстановления кислорода биметаллические материалы на основе MWCNT более эффективны, чем материалы на основе GO и UDD с идентичными модификаторами. Материалы на основе GO, UDD и MWCNT, модифицированные кобальтом, проявляют более высокую каталитическую активность в ORR по сравнению с модифицированными медью (рисунок 3). Медьсодержащие материалы на всех используемых углеродных подложках характеризуются двумя ярко выраженными волнами на поляризационных кривых, что свидетельствует о двухэлектронном механизме реакции электровосстановления кислорода с промежуточным образованием побочного продукта HO_2^- иона. Биметаллические кобальтсодержащие материалы на основе MWCNT характеризуются механизмом, близким к четырехэлектронному механизму электровосстановления кислорода из щелочного электролита. Число электронов, участвующих в исследуемой реакции, для MWCNT_CoPc_Pd составляет 3,6 при потенциале -0,8 В. Плотность тока в диффузионной области для MWCNT_CoPc_Pd практически совпадает с коммерческим платиновым катализатором Pt/C. MWCNT_CoPc_Pd также обладает высокой коррозионной стойкостью - снижение плотности тока после 2500 циклов

в кислороде составляет около 7%. После коррозионных испытаний наблюдается некоторое увеличение начального потенциала и потенциала полуволны. По-видимому, это связано с превращением биметаллического интермедиа в структуру MWCNT_CoPc_Pd и формированием фазового состава кобальт-палладиевого интермедиа, что способствует повышению активности материала.

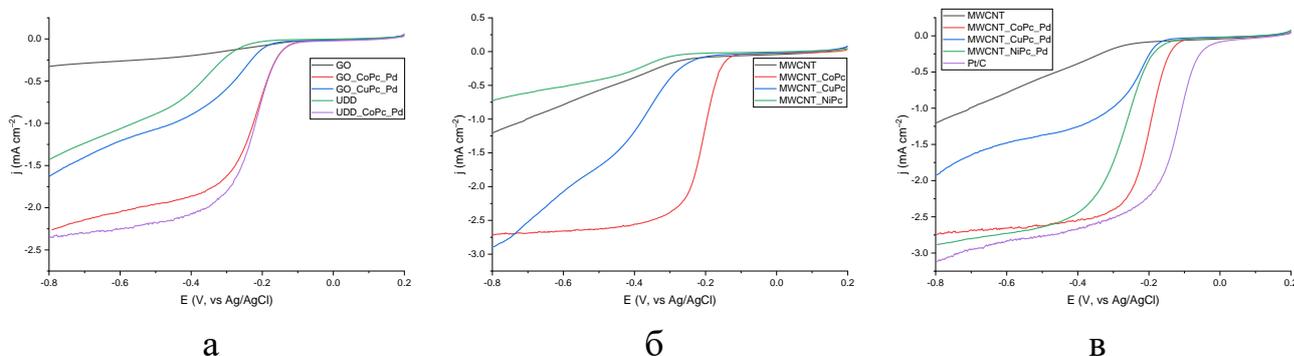


Рисунок 5 – Поляризационные кривые восстановления O_2 на электроде с различными материалами в насыщенном кислороде растворе KOH с концентрацией 0,1 М: скорость развертки потенциала 5 мВ с^{-1} , скорость вращения электрода 1000 об/мин, нагрузка около 80 мкг см^{-2} , комнатная температура: а – на основе GO и UDD; б – на основе MWCNT и фталоцианинов; в – на основе MWCNT и палладия

В пятой главе приведены данные исследований текстурных, морфологических и электрокаталитических характеристик синтезированных образцов, модифицированных серебром.

Методом высокотемпературного синтеза при температуре 900°C в атмосфере азота на основе углеродных нанотрубок, нитрата серебра и фталоцианинов кобальта, меди и никеля были получены углеродные материалы MWCNT_CoPc_Ag, MWCNT_CuPc_Ag и MWCNT_NiPc_Ag. СЭМ-анализ показал сохранение структуры углеродных нанотрубок, а также образование на их поверхности сферических частиц металлов диаметром от 100 нм до 3 мкм. С помощью КР-спектроскопии (рис. 6а) обнаружено появление в структуре MWCNT дефектов, наибольшее их количество наблюдалось у MWCNT_CoPc_Ag. В

результате пиролиза исходные фталоцианины разлагаются до наночастиц соответствующих металлов, что следует из данных РФА анализа (рис. 6б).

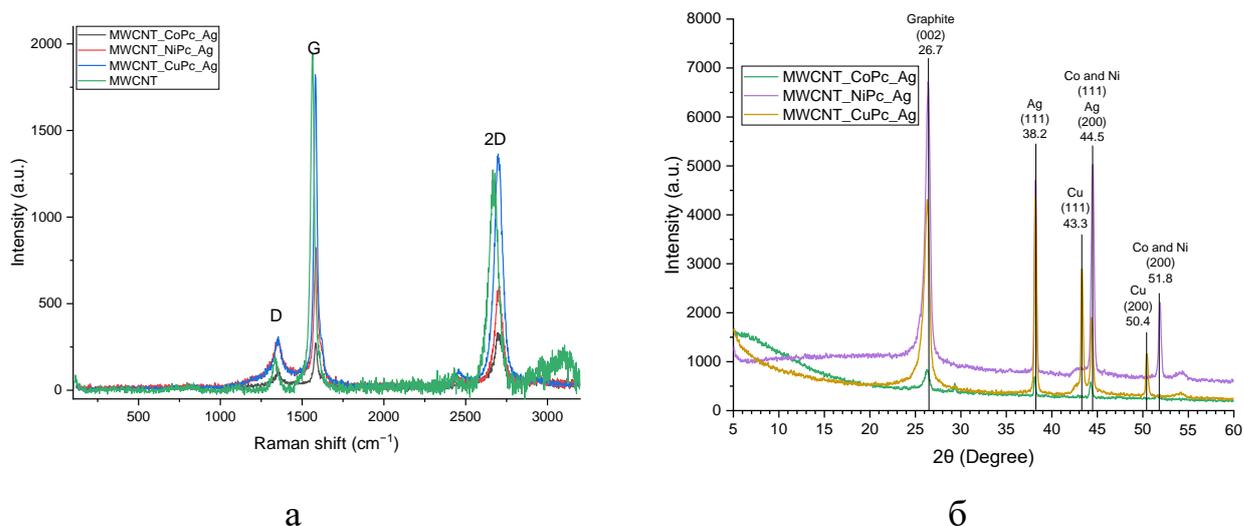


Рисунок 6 – Результаты анализа синтезированных материалов: а – КР-спектрометрии, б – РФА.

Электрохимический эксперимент (рисунок 7) показал, что наилучшими каталитическими характеристиками в реакции ORR обладает MWCNT_CoPc_Ag ($E^{1/2} = -0,20$ V), который проявил также высокую коррозионную стабильность с потерей активности менее 1% после 1000 циклов ЦВА. Установлено также, что MWCNT_CoPc_Ag характеризуется наибольшим числом электронов, участвующих в РВК ($n \approx 3,16$), что свидетельствует о преимущественном протекании реакции по 4-электронному механизму с образованием гидроксид-ионов.

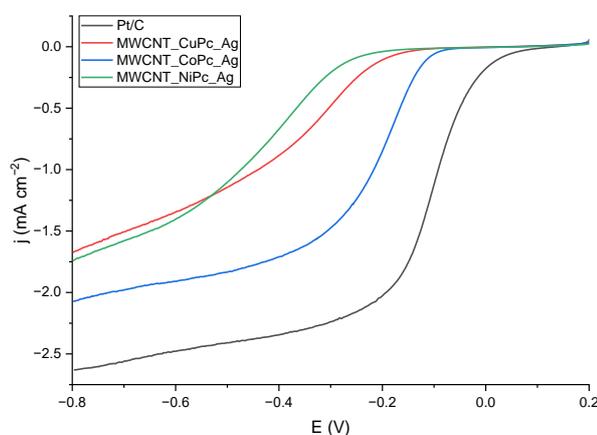


Рисунок 7 – ЛВА для синтезированных маттриалов в насыщенном кислороде 0,1 н КОН: 1000 об/мин, 5 мВ с⁻¹.

В шестой главе приведены данные исследований текстурных, морфологических и электрокаталитических характеристик синтезированных образцов, модифицированных несколькими фталоцианинами.

Методом высокотемпературного синтеза при 1000°C в инертной атмосфере азота получены материалы на основе многостенных углеродных нанотрубок, фталоцианинов меди, кобальта и никеля, а также хлорида палладия. СЭМ-анализ показал сохранение структуры нанотрубок и образование на их поверхности сферических наночастиц металлов диаметром 50-200 нм. Наиболее равномерное распределение частиц по размерам и по поверхности носителя наблюдалось для MWCNT_CoPc_CuPc_Pd. По данным низкотемпературной сорбции-десорбции азота показано, что для всех синтезированных материалов вид кривых адсорбции относится ко второму типу, который характерен для непористых и макропористых твердофазных структур. Анализируя результаты КР-спектроскопии (рис. 8а), можно сделать вывод, что в ходе высокотемпературного синтеза происходит снижение упорядоченности поверхности материалов по сравнению с чистыми MWCNT, что, по-видимому, связано с образованием слоёв аморфного углерода на поверхности MWCNT в результате пиролиза фталоцианинов. Данные РФА-анализа (рис. 8б) позволяют утверждать, что в ходе синтеза могут образовываться металлические частицы как индивидуальных металлов, так и биметаллические системы – сплавы или интерметаллиды.

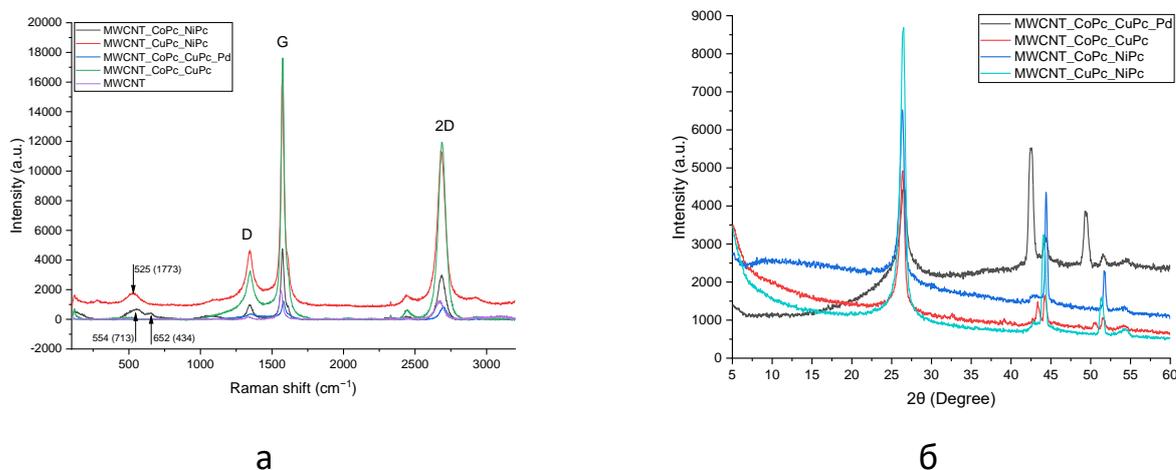


Рисунок 8 – Результаты анализа синтезированных материалов: а – КР-спектроскопии, б – РФА.

Вольтамперометрические испытания (рисунок 9) показали наличие у синтезированных материалов высокой каталитической активности. Наилучшие показатели проявили MWCNT_CoPc_CuPc ($E_{1/2} = -0,24$ В) и MWCNT_CoPc_CuPc_Pd ($E_{1/2} = -0,12$ В), что сопоставимо с коммерческими катализаторами. Коррозионные испытания выявили у полученных материалов высокую коррозионную устойчивость – после проведения 1000 циклов CV потеря активности не превышала 7% от исходных характеристик.

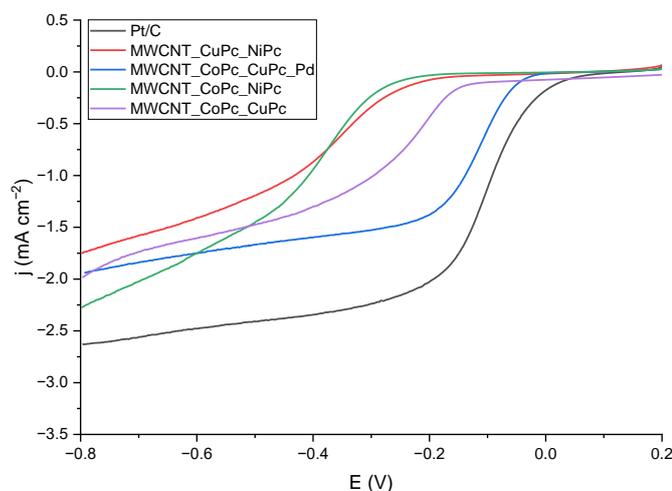


Рисунок 9 – ЛВА для синтезированных электрокатализаторов в насыщенном кислороде 0,1 н КОН: 1000 об/мин, 5 мВ/с

В седьмой главе приведены данные исследований текстурных, морфологических и электрокаталитических характеристик синтезированных материалов на основе пористого углерода СМК.

Синтезированы углеродные материалы на основе мезопористых углей СМК-1 и СМК-3. На основе анализа изотерм сорбции-десорбции азота (рисунок 10) установлено, что полученные материалы характеризуются высокой удельной поверхностью более 270 м²/г (до 1333 м²/г для исходного СМК-3).

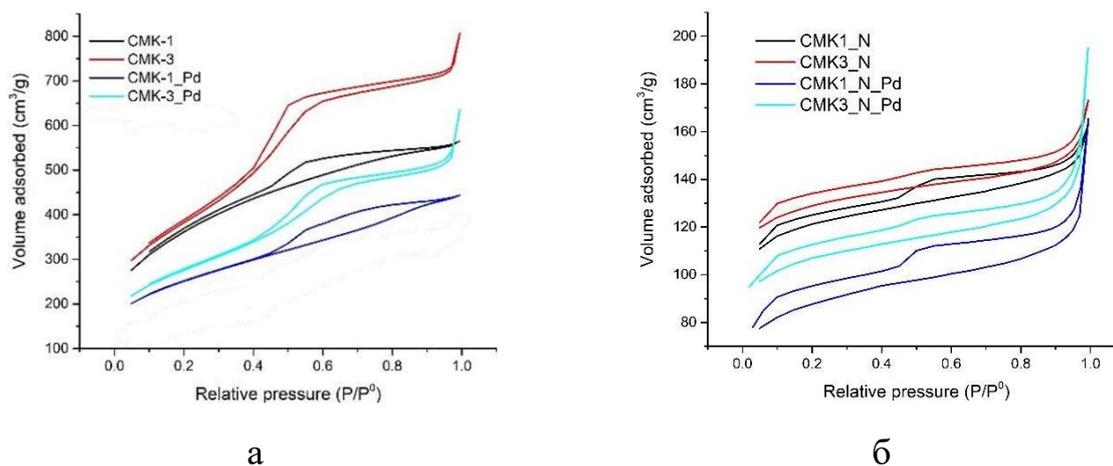


Рисунок 10 – Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота синтезированных углеродных материалов:
а – недопированных, б – допированных азотом.

Установлено, что допирование углеродного материала на основе CMK-1 азотом путем пиролиза полианилина приводит к увеличению диффузионного тока для палладийсодержащего материала CMK-1_N_Pd по сравнению с CMK-1_Pd (рисунок 11).

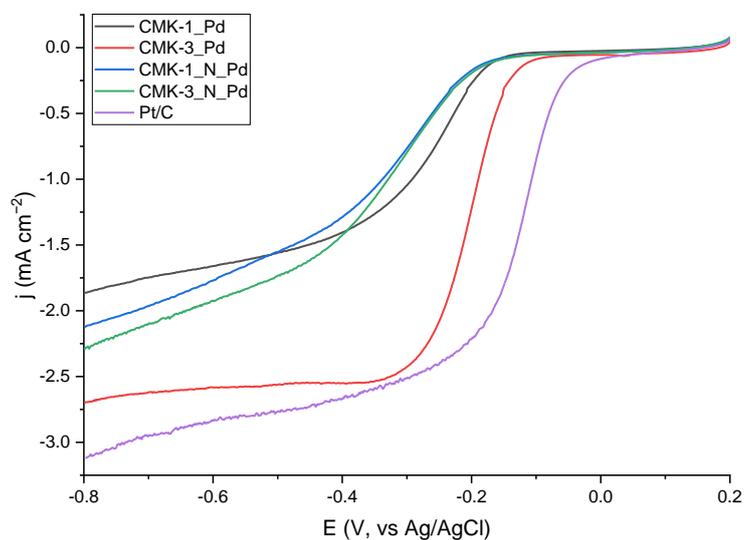


Рисунок 11 – Поляризационные кривые восстановления O_2 на электроде с различными материалами в насыщенном воздухом растворе KOH с концентрацией 0,1 М: скорость развертки потенциала 5 мВ с^{-1} , скорость вращения электрода 1000 об/мин, нагрузка 80 мкг см^{-2} .

Для материалов на основе СМК-3, допированных азотом, наоборот, снижается эффективность процесса электрохимического восстановления кислорода из щелочного электролита. Можно сделать вывод, что в ходе допирования этого материала азотом происходит закупоривание пор продуктами пиролиза полианилина, ведущее к последующему ухудшению транспорта кислорода в объем катализатора. Электровосстановление кислорода из щелочного электролита при потенциале $-0,8$ В характеризуется числом перенесенных электронов около 3,5 на СМК-3_Pd. Другие синтезированные материалы, в частности, допированные азотом, характеризуются механизмом, близким к 2-электронному процессу при всех исследованных потенциалах.

По результатам испытания СМК-3_Pd (Рисунок 12) на катоде топливного щелочного элемента (ЩТЭ) наиболее высокие результаты были получены при степени сжатия катода $<10\%$ и нагрузке $0,07$ мгPd/см². Величина максимальной плотности мощности составила 67 мВт/см².

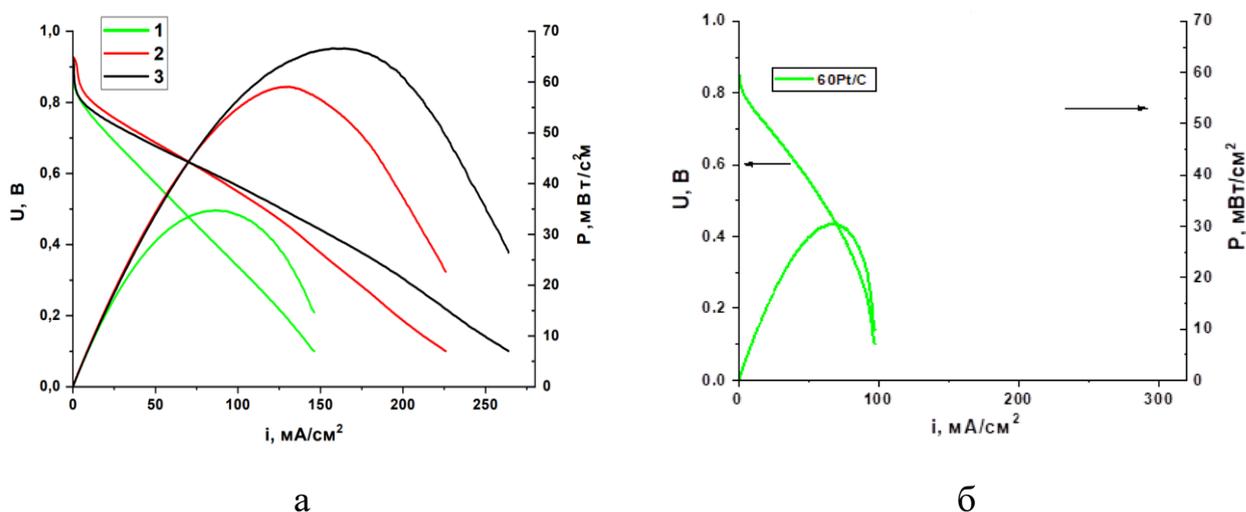


Рисунок 12 – Вольтамперные кривые и зависимость плотности мощности от плотности тока для МЭБ ЩТЭ с катодами на основе: а - Pd/СМК-3_Pd: 1 – $0,4$ мгPd/см² (степень сжатия катода 20%); 2 – $0,4$ мгPd/см² (степень сжатия катода $<10\%$); 3 – $0,07$ мгPd/см² (степень сжатия катода $<10\%$); б – 60% Pt/C (HiSPEC 9100) ($0,5$ мгPt/см²).

В восьмой главе приведены обобщённые данные физико-химических и электрохимических характеристик изученных материалов и их взаимосвязь.

На основании физико-химических исследований установлено, что по совокупности характеристик наиболее подходящими носителями для использования их в качестве катализаторов, используемых в ТЭ для восстановления кислорода, являются углеродные нанотрубки и пористый углерод. Наилучшими модификаторами выступают палладий и пиролизат фталоцианина кобальта. Повышение удельной площади поверхности и снижение упорядоченности благоприятно сказываются на электрокаталитических характеристиках материалов.

Таблица 3 – Физико-химические и электрохимические характеристики синтезированных материалов.

Образец	Удельная площадь поверхности, $S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	I_G/I_D	I_{2D}/I_G	j_{lim} , мА/см ²	$E_{1/2}$, В vs RHE
MWCNT_CoPc_CuPc_Pd	43	3,18	0,72	1,94	0,81
MWCNT_CoPc	-	3,90	0,75	2,71	0,77
MWCNT_CoPc_Pd	88	4,20	0,80	2,75	0,77
CMK-3_Pd	839	-	-	2,70	0,76
GO_CoPc_Pd	60	0,90	-	2,27	0,74
MWCNT_CoPc_Ag	104	2,18	1,22	2,08	0,74
UDD_CoPc_Pd	345	1,00	-	2,35	0,74
MWCNT_CuPc_Pd	102	4,00	0,82	1,92	0,72
CMK-1_Pd	848	-	-	1,86	0,71
GO	-	1,30	-	0,32	0,71
CMK-1_N_Pd	277	-	-	2,12	0,69
MWCNT_CoPc_CuPc	129	5,41	0,68	1,98	0,69
CMK-3_N_Pd	332	-	-	2,28	0,67
MWCNT_CuPc	-	8,60	0,70	2,89	0,62
MWCNT_CuPc_Ag	117	5,90	0,75	1,67	0,62
MWCNT_CuPc_NiPc	89	3,48	0,70	1,75	0,59
UDD	296	0,80	-	1,43	0,59
MWCNT	15	10,40	0,66	1,20	0,58
MWCNT_CoPc_NiPc	94	4,74	0,63	2,28	0,58
MWCNT_NiPc_Ag	66	2,76	0,73	1,74	0,55

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Методом DFT смоделирована термодинамика реакции восстановления кислорода на модельных катализаторах типа MeN_4 в щелочной среде. В качестве

центральных атомов металлов были изучены металлы от хрома до цинка. Выявлены эффекты реактивности в двух состояниях для кобальтсодержащего материала, а также способность самопроизвольного окисления хрома Cr^{+2} до Cr^{+3} , что согласуется с литературными данными. По электрокаталитической активности наилучшие показатели проявил кобальтсодержащий материал, который был выбран для дальнейшего практического изучения.

2. Разработана методика синтеза материалов на основе различных углеродных материалов, допированных фталоцианинами металлов, а также модифицированных серебром и палладием, с использованием высокотемпературного пиролиза фталоцианинов при температуре выше 900°C в инертной атмосфере.

3. Результаты КР-спектromетрии и порометрии подтверждают поверхностное изменение носителя в ходе синтеза материалов с сохранением их концептуальной структуры, что может приводить к повышению удельной площади поверхности. РФЭС-анализ показывает наличие в структуре носителей азота и кислорода, подтверждающее допирование носителя неметаллами и образование электрохимически активных центров на поверхности. СЭМ и элементный анализ свидетельствуют о разложении прекурсоров металлов до металлических наноразмерных частиц. Результаты РФА исследования показывают, что металлические частицы могут представлять собой как индивидуальные металлы, так и полиметаллические сплавы и интерметаллиды.

4. Определены кинетические и термодинамические характеристики электрохимического восстановления кислорода на синтезированных углеродных материалах и количество участвующих в реакции электронов. Большая удельная площадь поверхности носителя является благоприятным, но не решающим фактором. Разупорядочение носителя положительно влияет на каталитические свойства ввиду образования на дефектных участках каталитически активных центров.

5. На основании теоретических и экспериментальных данных показано, что наиболее перспективными в качестве носителей являются углеродные

нанотрубки и мезопористые угли. В качестве модификаторов наилучшие показатели продемонстрировали материалы на основе палладия и фталоцианина кобальта. Материал MWCNT_CoPc_CuPc_Pd показал потенциал полуволны $E_{1/2} = -0,12$ В, что сопоставимо с коммерческим платиновым катализатором ($E_{1/2} = -0,10$ В), а также показывает высокую коррозионную устойчивость с потерей активности менее 7% после 1000 циклов. Материал СМК-3_Pd хоть и показал меньший потенциал полуволны $E_{1/2} = -0,20$, при испытании в условиях МЭБ показал характеристики, не уступающие платиновому электроду.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Список публикаций в ведущих рецензируемых журналах, включенных в перечень ВАК Минобрнауки России и Scopus:

1. Shafigulin R.V., **Vinogradov K.Y.**, Bulanova A.V. etc. ORR Catalysts Based on Carbon Nanotubes and Metal Phthalocyanines Obtained by High-Temperature Synthesis // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2024. – Т. 33. – №. 1. – С. 39-48. (Scopus, IF 0.18, Q4)
 2. **Vinogradov K. Y.**, Shafigulin, R. V., Davydov, V. M. etc. Catalytic Activity of MWCNTs Doped with Some Transition Metal Phthalocyanines and Modified with Silver in ORR // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2024. – Т. 33. – №. 2. – С. 149-160. (Scopus, IF 0.18, Q4)
 3. **Vinogradov K.Y.**, Shafigulin R.V., Tokranova E.O. etc. Catalysts for ORR Based on Silver-Modified Graphene Oxide and Carbon Nanotubes // Energies. – 2023. – Т. 16. – №. 3. – С. 1526. (Scopus, IF 0.65, Q1)
 4. **Vinogradov K.Y.**, Shafigulin R.V., Vostrikov S.V. etc. Catalysts for Oxygen Reduction on a Vulcan XC-72 Carbon Substrate Modified with Transition Metals // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2023. – Т. 59. – №. 6. – С. 1078-1086. (Scopus, IF 0.26, Q3)
- Виноградов К. Ю. и др. Катализаторы восстановления кислорода на углеродном носителе Vulcan XC-72, модифицированном переходными

металлами // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2023. – Т. 59. – №. 6. – С. 577-585. (БАК)

5. Martynenko E.A., Vostrikov S.V., Shafigulin R.V., **Vinogradov K.Yu.** etc. Palladium-containing catalysts based on mesostructured material of the cmk type in the reaction of oxygen electroreduction // Journal of Applied Electrochemistry. – 2023. – Т. 53. – №. 4. – С. 645-659. (Scopus, IF 0.49, Q2)

6. **Vinogradov K.Y.**, Bulanova A.V., Shafigulin R.V. etc. Density Functional Theory Study of the Oxygen Reduction Reaction Mechanism on Graphene Doped with Nitrogen and a Transition Metal // ACS Omega. – 2022. – Т. 7. – №. 8. – С. 7066-7073. (Scopus, IF 0.71, Q2)

7. **Vinogradov K.Y.**, Bulanova A.V., Shafigulin R.V. etc. Quantum-Chemical Modeling of the Catalytic Activity of Graphene Doped with Metal Phthalocyanines in ORR // Catalysts. – 2022. – Т. 12. – №. 7. – С. 786. (Scopus, IF 0.69, Q2)

8. Bulanova A.V., Shafigulin R.V., **Vinogradov K.Y.** etc. Effect of Modifying Carbon Materials with Metal Phthalocyanines and Palladium on Their Catalytic Activity in ORR // Catalysts. – 2022. – Т. 12. – №. 9. – С. 1013. (Scopus, IF 0.69, Q2)

Список научных работ, опубликованных в трудах конференций, симпозиумов и других научных мероприятий:

1. **Виноградов К.Ю.**, Давыдов В.М., Шафигулин Р.В. и др. Каталитическая активность в ORR углеродных материалов, допированных фталоцианинами переходных металлов // XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии — 2024. — Т. 4. — С. 163.

2. **Виноградов К.Ю.**, Давыдов В.М., Шафигулин Р.В. и др. Неплатиновые катализаторы восстановления кислорода для щелочных топливных элементов на основе мезопористого углерода // IV Всероссийская научно-практическая конференция «Инновации и "зелёные" технологии» — 2024. — С. 39-41. РИНЦ

3. Буланова А.В., **Виноградов К.Ю.**, Шафигулин Р.В. Новые материалы для недорогих эффективных водородных щелочных топливных элементов / VIII Всероссийская конференция с международным участием «Техническая химия. От теории к практике», посвященной 300-летию Российской академии наук — 2024. — С. 15

4. **Виноградов К.Ю.**, Давыдов В.М., Шафигулин Р.В. и др. Каталитическая активность углеродных нанотрубок, модифицированных различными металлами в ORR // Всероссийская конференция и школа-конференция молодых ученых «Физико-химические методы в междисциплинарных экологических исследованиях». — 2023. — С. 64-65 РИНЦ

5. **Vinogradov K.Y.**, Davydov V.M., Shafigulin R.V. etc. Bimetallic catalysts for oxygen electroreduction based on carbon nanotubes and cobalt, copper, and nickel phthalocyanines // The 8th Asian Symposium on Advanced Materials. — 2023. — P. 133-134 РИНЦ

6. **Виноградов К.Ю.**, Шафигулин Р.В., Буланова А.В. Исследование каталитической активности углеродных материалов, допированных фталоцианинами металлов, квантово-химическими методами // Всероссийский научно-практический семинар "Инновации и "зелёные" технологии в газохимии и нефтепереработке". — 2023. — С. 11-14 РИНЦ

7. **Виноградов К.Ю.**, Шафигулин Р.В., Буланова А.В. Квантово-химическое моделирование реакции восстановления кислорода на одноатомных углеродных катализаторах, допированных азотом и металлами // V Всероссийская с международным участием школа-конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Материалы и технологии XXI века». — 2022. — С. 104

8. **Виноградов К.Ю.**, Шафигулин Р.В., Токранова Е.О. и др. Квантово-химические расчёты реакции восстановления кислорода на углеродном катализаторе, допированном азотом и металлами // Девятый всероссийский симпозиум и школа-конференция молодых ученых "Кинетика и динамика сорбционных процессов", приуроченные к 150- летию со дня рождения М.С. Цвета. — 2022. — С. 72-73 РИНЦ

9. **Виноградов К.Ю.**, Шафигулин Р.В., Буланова А.В. Катализаторы электрохимического восстановления кислорода на основе углеродных материалов, модифицированных некоторыми переходными металлами // VII Всероссийская конференция с международным участием "Техническая химия. От теории к практике", посвященная 50-летию академической науки на Урале. — 2022. — С. 41 РИНЦ

10. **Виноградов К.Ю.**, Сухова Е.А., Шафигулин Р.В. и др. Квантово химические расчёты реакции электрохимического восстановления кислорода // Всероссийский симпозиум и школа-конференция молодых ученых «Физико-химические методы в междисциплинарных экологических исследованиях». — 2021. — С. 141-142 РИНЦ

11. **Виноградов К.Ю.**, Шафигулин Р.В., Буланова А.В. Квантовохимическое моделирование электрохимической реакции восстановления кислорода // IV Всероссийская с международным участием школа-конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Материалы и технологии XXI века». — 2021. — С. 102

12. Шафигулин Р.В., Филиппова Е.О., **Виноградов К.Ю.** и др. Катализаторы электровосстановления кислорода в щелочных средах на основе сажи, модифицированной серебром и малым количеством палладия // XLI Международная научно-практической конференция "Фундаментальные и прикладные научные исследования: актуальные вопросы, достижения и инновации". — 2021. — С. 13-16

13. **Виноградов К.Ю.**, Токранова Е.О., Шафигулин Р.В. и др. Квантово-химический расчет структуры активированного комплекса и энергии активации реакции восстановления кислорода в топливных элементах // III Всероссийская научно-практическая конференция «Устойчивое развитие, экоинновации и зеленые экономика и технологии», посвященная 90-летию СГЭУ. — 2021. — С. 57-60 РИНЦ

Автор выражает благодарность научному руководителю д.х.н., профессору Булановой Анджеле Владимировне за помощь и поддержку в процессе выполнения и написания диссертационной работы, к.х.н., доценту Шафигулину Роману Владимировичу за плодотворные дискуссии по поводу полученных данных и ценные советы в проведении эксперимента.