

**МИНОБРНАУКИ РОССИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ АКАДЕМИКА С. П. КОРОЛЕВА»**

На правах рукописи

Виноградов Кирилл Юрьевич

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

1.4.4. Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор
Буланова Анджела Владимировна

Саратов – 2025

ВВЕДЕНИЕ	3
1. Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	10
1.1. Виды углеродных материалов и методы их получения.....	10
1.2. Углеродные материалы как носители.....	20
1.3. Допирование и модификация носителя	27
1.4. Квантово-химическое моделирование реакции восстановления кислорода.....	40
2. Глава 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА.....	47
2.1. Реагенты и оборудование.....	47
2.2. Методика квантово-химического моделирования	48
2.3. Методика синтеза материалов на углеродных носителях.....	51
2.4. Методика физико-химического исследования свойств синтезированных материалов.....	53
2.5. Методика исследования электрохимических свойств синтезированных материалов.....	54
3. Глава 3. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА.....	57
4. Глава 4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ НОСИТЕЛЕЙ, ДОПИРОВАННЫХ ФТАЛОЦИАНИНАМИ КОБАЛЬТА, МЕДИ И НИКЕЛЯ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПАЛЛАДИЕМ.....	67
5. Глава 5. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МWCNT, МОДИФИЦИРОВАННЫХ СЕРЕБРОМ И ДОПИРОВАННЫХ ФТАЛОЦИАНИНАМИ КОБАЛЬТА, МЕДИ И НИКЕЛЯ.....	82
6. Глава 6. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МWCNT, ДОПИРОВАННЫХ ФТАЛОЦИАНИНАМИ КОБАЛЬТА, МЕДИ И НИКЕЛЯ	95
7. Глава 7. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕЗОПОРИСТОГО УГЛЕРОДА.....	109
8. Глава 8. СРАВНЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛУЧЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	121
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	126
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	128
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	129

Введение

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 перспективными 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 катализаторы могут быть использованы в качестве катодных катализаторов в щелочных топливных элементах.

Методология и методы исследования: в работе были использованы методы теории функционала плотности, низкотемпературной адсорбции - десорбции азота, рентгенофлуоресцентного анализа, рентгенофазового анализа, термогравиметрического анализа, спектроскопии комбинационного рассеяния, сканирующей электронной микроскопии и вольтамперометрии.

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.

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 государственного исследовательского университета имени академика С.П. Королева, 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.

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.

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.

Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Виды углеродных материалов и методы их получения.

1.1. Виды углеродных материалов и методы их получения.

В настоящее время одной из наиболее актуальных задач современной химии является получение новых материалов, которые могут быть использованы в различных областях при разработке эффективных технологических процессов. В последнее время особое внимание химиков уделяется синтезу новых материалов на основе углерода – нанотрубок, пористых углеродов, ультрадисперсных алмазов, саж. Углеродные материалы имеет широкую сферу применений, в частности в качестве носителей для катализаторов в топливных элементах [1-8] – устройств, играющих ключевую роль в процессе генерации экологически безопасной энергии.

Углеродные материалы представляют собой трёхмерные сети полимерных молекул. В основе этих сетей лежит четырёхвалентный углерод, проявляющий три основных типа гибридизации орбиталей: sp^3 , sp^2 и sp . Однако, встречаются и вещества с промежуточными (sp^m) электронными состояниями углерода. Нагляднее всего свойства таких материалов иллюстрируется классификацией (рис. 1), базирующейся на характере химических связей, непосредственно определяемых типом гибридизации атомов углерода.

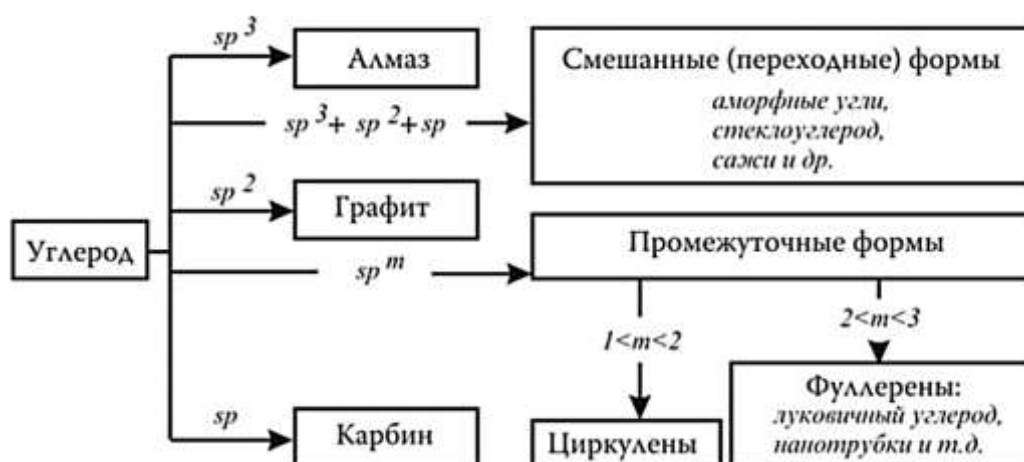


Рисунок 1. Классификация аллотропных форм углерода [9].

1.1.1. Алмаз

Алмазная структура, представляющая собой трёхмерный полимерный каркас из sp^3 -гибридизованных атомов углерода, характеризуется высокой плотностью упаковки, обуславливающей исключительную механическую прочность. Межатомное расстояние 1,5445 Å, идентичное длине связи C–C в алифатических соединениях, обеспечивает прочность связей, сравнимую с насыщенными углеводородами. Эта особенность определяет высокую твёрдость алмаза. Сочетание высокой теплопроводности и оптической прозрачности делает алмаз востребованным в ювелирной промышленности, оптике и производстве износостойких покрытий. Современные исследования активно фокусируются на термической графитизации алмазных материалов, что открывает возможности получения алмазоуглеродных композитов, включая, например, углеродные структуры луковичного типа и нанотрубки. Синтез ультрадисперсных алмазов (УДД) эффективно осуществляется, в частности, детонационными методами [10].

1.1.2. Графит

Графит представляет собой слоистую структуру, основанную на конденсированных ароматических кольцах (гексагонах) с sp^2 -гибридизованными атомами углерода, расположенными на расстоянии 1,418 Å друг от друга при валентных углах 120°. Эти гексагональные сетки, объединённые в обширную π -сопряжённую систему, формируют слои, уложенные в стопки с полиморфизмом АВ АВ... или А В С А В С... Межслоевое расстояние, составляющее 3,354 Å, свидетельствует о слабом ван-дер-ваальсовом взаимодействии между слоями (энергия связи 4,2–8,4 кДж/г-ат.), в отличие от значительно более сильных ковалентных связей внутри слоёв (340–420 кДж/г-ат.), что определяет лёгкую расщепляемость кристаллической решётки вдоль базисных плоскостей. Девиации от идеальной структуры обусловлены дефектами упаковки слоёв (включая турбостратную модификацию при полном отсутствии упорядоченности), дислокациями, точечными дефектами, а также присутствием гетероатомов,

Фуллерены представляют собой замкнутые сферические структуры, состоящие из сочленённых пяти- и шестиугольников углерода, описываемые общей формулой C_{20+2n} , где n – число шестиугольников. Минимальная молекула фуллерена (C_{60}) содержит 12 несоприкасающихся пятиугольников. Экспериментально подтверждено существование множества фуллеренов (C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{78} , C_{84} и др.), включая так называемые гигантские фуллерены. Описаны также и менее стабильные фуллерены с числом атомов меньше 60, например, C_{20} [12], но в основном структуры описаны теоретическими методами [13].

Получение фуллеренов осуществляется методом дугового испарения графита в инертной атмосфере. Образующаяся углеродная смесь, содержащая фуллерены (преимущественно C_{60}), нанотрубки и луковичный углерод осаждается на стенках реактора. Слабая межмолекулярная связь в фуллеренах обеспечивает их лёгкую растворимость в неполярных растворителях, что упрощает выделение. Несмотря на обсуждение перспектив практического применения, на сегодняшний день широкого использования фуллеренов в науке и технике не наблюдается.

Углеродные нанотрубки представляют собой цилиндрические структуры, формирующиеся за счёт свертывания графеновых листов в одно- или многослойные конфигурации. Внутренний диаметр нанотрубок варьируется от 0,771 нм (соответствующего размеру молекулы C_{60}) до 6 нм. Межслоевое расстояние, приблизительно равное 3,4 Å, сопоставимо с межплоскостным расстоянием в графите. Длина нанотрубок может достигать десятков микрометров, причём один из концов может быть открытым или закрыт полусферической фуллереноподобной структурой.

Цилиндрическая поверхность нанотрубок образована шестиугольной углеродной сеткой. Геометрия нанотрубки определяется углом хиральности (θ), характеризующим ориентацию графенового листа относительно оси трубки. При $\theta = 0^\circ$ формируются нанотрубки «зигзаг», где две противоположные связи С-С каждого шестиугольника параллельны оси. При

$\theta = 30^\circ$ образуются нанотрубки «кресло», где эти связи перпендикулярны оси. Прочие значения θ ($0^\circ < \theta < 30^\circ$) соответствуют хиральным (спиралевидным) нанотрубкам. Наличие дефектов кристаллической структуры, включая пентагоны и гептагоны, может приводить к образованию перемычек и локальных искривлений цилиндрической поверхности.

Синтез углеродных нанотрубок осуществляется как каталитическими, так и некаталитическими методами. Некаталитический синтез может быть реализован, например, методом термического распыления графитового электрода в гелиевой плазме дугового разряда. Альтернативный подход включает лазерное испарение смеси углерода и переходных металлов из композитной мишени. Каталитические методы основаны на пиролизе оксида углерода или углеводородов в присутствии металлических катализаторов.

1.1.5. Смешанные (переходные) формы углерода

Помимо хорошо упорядоченных аллотропных форм, углерод образует широкий спектр аморфных и частично кристаллических модификаций, характеризующихся переменным соотношением sp^3 , sp^2 - и sp -гибридизованных атомов углерода. Степень графитизации материала определяет преобладание той или иной гибридизации: графитоподобные области состоят преимущественно из sp^2 -гибридизованных атомов, тогда как аморфные фрагменты включают все три типа гибридизации. Кристаллические и аморфные фрагменты связаны ковалентными связями, образуя сложные полимерные структуры.

Эти переходные формы углерода отличаются от графита высокой пористостью, наноразмерностью кристаллитов (1–20 нм), значительным количеством дефектов и высоким содержанием аморфного углерода и гетероатомов, локализованных преимущественно на границах кристаллитов и поверхности. Физико-химические свойства таких материалов существенно зависят от метода синтеза.

В зависимости от используемых прекурсоров и технологических параметров, выделяют несколько классов переходных форм углерода:

- Активированные угли: высокопористые материалы (87–97% углерода), получаемые термической обработкой (500–1000 °С) углеродсодержащих предшественников (торф, древесина, уголь и др.), с последующей активацией водяным паром, углекислым газом или их смесью (400–900 °С) для развития пористости за счёт выжигания аморфной фазы.
- Сажа: разнообразные формы (газовая, масляная, термическая и др.), получаемые различными методами.
- Пироуглерод, стеклоуглерод, углеродные волокна: материалы с различными структурными характеристиками.
- Филаментарный углерод (КВУ – каталитический волокнистый углерод).

Активированные угли представляют собой высокопористые углеродные материалы с содержанием углерода от 87 до 97%, получаемые в результате двухстадийного процесса. Первая стадия – термическая обработка (пиролиз) углеродсодержащего прекурсора при температурах 500–1000 °С. Вторая – активация, направленная на формирование развитой пористой структуры. Активация осуществляется посредством обработки парами воды, углекислым газом или их смесью при 400–900 °С, приводя к выгоранию аморфной углеродной фазы и формированию пор.

Существуют два основных метода получения активированных углей: физическая активация – пиролиз с последующей обработкой окислительными агентами; и химическая активация, включающая обработку прекурсора или продукта пиролиза химическими активирующими агентами (гидроксиды щелочных металлов, неорганические кислоты, например, H_2SO_4 , H_3PO_4 , и соли, например, $ZnCl_2$, K_2S) с последующим нагревом в инертной атмосфере при 600–800 °С.

Область применения активированных углей обширна и включает: очистку воды (питьевой, сточных вод, растворов спирта и сахара); адсорбцию паров из газовых потоков (удаление CS_2 , рекуперация летучих растворителей); фильтрующие элементы в противогазах; хроматографию; вакуумную технику;

создание сорбционных насосов; медицинские приложения (очистка крови, антидотная терапия). Наблюдается расширение использования активированных углей в качестве каталитических носителей и непосредственных катализаторов.

Технический углерод (сажа) представляет собой высокодисперсный продукт неполного сгорания или термического крекинга углеродсодержащих веществ, получаемый из природного газа, нефтепродуктов и каменноугольных смол. Морфология и свойства технического углерода определяются исходным сырьём и технологией получения. Выделяют следующие типы технического углерода:

- Диффузионные (канальные) сажи: образуются при горении газовых или газомасляных смесей в камерах с щелевыми горелками при температурах 1500–1700 °С. Характеризуются шероховатой поверхностью частиц, формирующихся в диффузионном пламени.

- Пламенные (печные) сажи: синтезируются в турбулентном пламени с последующим быстрым охлаждением аэрозоля водой. Отличаются гладкой поверхностью частиц.

- Термические сажи: продукты термического разложения углеводородного сырья в генераторах при температурах 1100–1500 °С в отсутствие кислорода.

- Ацетиленовые сажи: аналоги термических саж, образующиеся при высокотемпературном (2800–3200 °С) разложении ацетилена.

- Масляные (ламповые) сажи: рыхлые, лёгкие порошки интенсивного чёрного цвета, получаемые сжиганием масел или нефтяных остатков в специализированных установках.

В российской системе маркировки технического углерода используется буквенно-цифровая кодировка, отражающая метод синтеза, тип сырья и удельную поверхность. Первая буква указывает на метод: П – пламенная, Т – термическая, Д – диффузионная. Вторая буква обозначает сырьё: М – жидкое (масло), Г – газовое. Числовое значение соответствует удельной поверхности

(м²/г). Например, ПМ-50 обозначает печную масляную сажу с удельной поверхностью 50 м²/г [14].

Глобальный рынок технического углерода представлен широким ассортиментом продуктов от различных производителей, включающим диффузионные сажи (например, Black Pearls, Mogul, Spheron), пламенные сажи (Black Pearls 2000, Sterling, Vulcan, Ketjenblack, Regal) и термические сажи (Sterling FT, Thermax, P-33, Acetylene). Параметры получаемого технического углерода, такие как удельная поверхность (10–1500 м²/г) и объём пор (20–400 см³/100 г, определяемый абсорбцией дибутилфталата), варьируются в зависимости от сырья и технологии синтеза. Мировое производство технического углерода составляет десятки миллионов тонн в год, основными потребителями являются производители шинной продукции, типографских красок и углеграфитовых материалов.

Пироуглерод образуется в результате термического разложения углеводородов в газовой фазе, включая как гомогенные, так и гетерогенные процессы. В результате на нагретых поверхностях оборудования или пористых материалах формируется плотная плёнка с характерным металлическим блеском, точно повторяющая рельеф подложки. Процесс образования пироуглерода можно рассматривать как гетерогенную кристаллизацию углерода из газовой фазы на поверхности подложки, с участием зародышевых центров, образованных графеновыми фрагментами. Рост пироуглеродной плёнки определяется взаимодействием газофазных атомов углерода с этими центрами. При толщине плёнки порядка 10 нм влияние подложки становится незначительным, и скорость роста становится пропорциональной площади поверхности.

Несмотря на ценные свойства, ограничением для масштабного производства изделий из пироуглерода является необходимость наличия свободной нагретой поверхности для его образования.

Стеклоуглерод – материал, получаемый из углеродсодержащих полимеров, таких как фенолформальдегидные смолы, целлюлоза и

полифурфуриловый спирт [15]. Его свойства, включая хрупкость, твердость и газонепроницаемость, обусловили название материала. Дополнительные характеристики – химическая инертность, низкое электрическое сопротивление и высокая термостойкость (выдерживает многократные циклы нагрева и охлаждения). Производство стеклоуглеродных изделий включает формование полимерной массы, отверждение при температурах до 200 °С и последующую высокотемпературную обработку (без существенного изменения формы), в результате которой формируются необходимые свойства материала. Пиролиз отверждённой фенолформальдегидной смолы при 300–400 °С приводит к выделению низкомолекулярных углеводородов, СО и Н₂О за счет реакций дегидратации, циклизации и снижения содержания кислорода. Дальнейший нагрев до 3000 °С сопровождается дегидрированием и увеличением размера графитовых слоев. Применение стеклоуглерода обусловлено его свойствами, в частности, отсутствием теплового расширения, что позволяет использовать его в высокотемпературной аппаратуре (тигли, оснастка).

Углеродные волокна получают аналогичным методом, включающим формование, пиролиз и высокотемпературную обработку полимерных волокон фибриллярной структуры. Стабилизация волокон осуществляется окислительной обработкой, переводящей их в неплавкое состояние. Формирование углеродной структуры происходит в твёрдой фазе. Пиролиз (ниже 400 °С) приводит к удалению летучих продуктов и образованию сшитых и циклических структур, при этом сохраняется ориентированное расположение макромолекул. Карбонизация (800–1500 °С) и графитизация (1500–3000 °С) завершают формирование углеродного волокна.

Углеродные волокна используются для армирования композиционных материалов на основе полимеров, углерода, металлов, керамики и стекла, придавая им высокую прочность и жёсткость (превосходящие сталь по прочности и усталостной долговечности, при вдвое меньшей плотности, чем у алюминия, и вдвое большей жёсткости). Основные области применения –

аэрокосмическая промышленность, машиностроение и спортивные товары. Высокая термостойкость (до 2000 °С в инертной среде) позволяет использовать углеродные волокна в качестве теплозащитных экранов и теплоизоляции. Химическая стойкость обуславливает применение в газоочистке, изготовлении защитной одежды и фильтрации агрессивных сред. Физическая или химическая активация позволяет получить углеродные волокна с удельной поверхностью до 1000 м²/г, используемые в качестве высокоэффективных адсорбентов и каталитических носителей.

Отдельно можно выделить пористые угли, получаемые темплатным методом, при котором структура получаемого материала определяется применяемым шаблоном. Примером таких материалов может послужить семейство СМК (Carbons Mesostuctured by Korea Advanced Institute of Science and Technology) на основе мезоструктурированных оксидов кремния. Источником углерода выступает глюкоза, пиролизуемая в порах пористой кремниевой матрицы при температуре порядка 900°С. Общая схема синтеза представлена на рисунке 2.

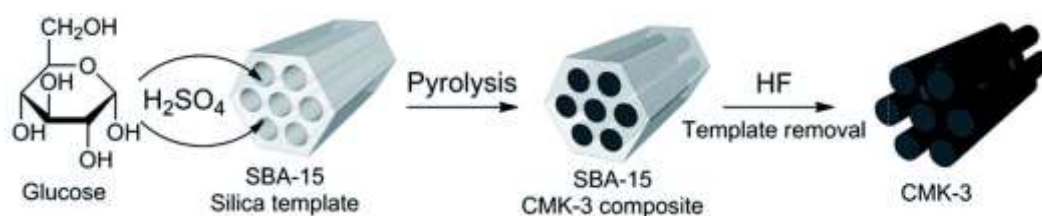


Рисунок 2. Схема синтеза материала типа СМК-3 [16].

Получаемые материалы имеют высокоупорядоченную трехмерную кубическую структуру (СМК-1) и гексагональную структуру (СМК-3). Соединение каналов обеспечивает большой объем пор, что облегчает диффузию кислорода и перенос реагентов к активным центрам катализатора.

Большой интерес в настоящее время вызывает применение углеродных материалов в качестве носителей для новых эффективных катализаторов различных промышленных процессов, в частности, для процессов получения экологически безопасной и дешевой электроэнергии. Наиболее остро этот вопрос стоит в плане разработок импортозамещающих материалов.

Применение углеродных материалов в качестве носителей для катализаторов имеет то преимущество, что эти материалы легко функционализируются и модифицируются различными элементами – неметаллами и металлами, усиливающими их каталитическую активность.

1.2. Углеродные материалы как носители

Говоря о преимуществах и разнообразии топливных элементов, нельзя не упомянуть и их недостатки. Основной проблемой, сдерживающей использование и распространение топливных элементов, является малая скорость реакции восстановления кислорода. Для повышения скорости этой реакции используются различные катализаторы. Традиционно в ТЭ используются платиновые катализаторы в качестве катодного материала. Однако, платина является дорогостоящим металлом, что ограничивает её применение в промышленных масштабах [17]. В качестве альтернативы платиновым катализаторам могут выступить катализаторы на основе углеродных материалов. Данные материалы имеют ряд преимуществ, таких как: доступность, низкая стоимость, высокая электрическая проводимость, стабильность структуры на молекулярном и морфологическом уровнях и устойчивость к воздействию сильных кислот и щелочей [18]. Наиболее часто используемыми углеродными материалами являются: углеродные нанотрубки (УНТ), разные виды сажа, графен и его модификации, ультрадисперсные алмазы.

1.2.1. Материалы, синтезированные на саже.

Сажа широко используется в качестве вспомогательных материалов для катализаторов топливных элементов из-за того, что сажа — это дешевый и доступный материал, который может быть получен из различных источников, таких как нефть, уголь, биомасса или отходы. Сажа имеет высокую удельную поверхность и хорошую электропроводность, что способствует повышению активности катализатора. Сажа может быть легко модифицирована

различными методами, такими как допирование, функционализация или покрытие другими материалами.

Но также сажа не лишена недостатков. К ним можно отнести низкую термическую и химическую стабильность, что приводит к ее деградации и потере активности при высоких температурах или в агрессивных средах. Сажа имеет нерегулярную и неоднородную морфологию, что затрудняет контроль ее размера, формы и распределения пор.

Для получения катализаторов на основе сажи как носителя используют суспензионный метод. Суспензия состоит из частиц сажи и серной кислоты. Ультразвуковое диспергирование суспензии в течение 4 часов способствует увеличению количества мест для образования зародышей и уменьшению размеров частиц [19]. Для осаждения серебра на поверхности сажи к суспензии постепенно добавляют раствор нитрата серебра (1 мл каждые 20 минут) и проводят электроосаждение в течение 4 часов. Затем дисперсию отфильтровывают, наночастицы промывают водой и сушат при 65°C в течение 24 часов. Полученный катализатор используют для изготовления чернил, смешивая 1 мг катализатора с 140 мкл этанола и 10 мкл 5% спиртового раствора Nafion. Чернила наносят на стеклоуглеродный дисковый электрод, который предварительно очищают оксидом алюминия. Для синтеза палладиевых или биметаллических палладиево-серебряных катализаторов на саже электроосаждают соли палладия, например, ацетат палладия [19]. Аналогичный синтез проводят с солями железа, которые более экономичны. Суспензия состоит из частиц сажи, деионизированной воды, 0,1 М раствора перхлората калия, которые измельчают под действием ультразвука в течение 1 часа. Затем суспензию переливают в ячейку и добавляют 2 мл 5 ммоль/л раствора хлорида железа (III). Смесь обрабатывают азотом в течение 15 минут и устанавливают потенциал электроосаждения на час. После осаждения смесь фильтруют и частицы высушивают в течение суток [20]. Кроме того, в литературе описаны катализаторы на основе сажи, модифицированной оксидами металлов. Для получения катализатора из оксида молибдена на саже

используют деионизированную воду, этиленгликоль, порошок оксида молибдена (VI), которые перемешивают и подвергают ультразвуковой обработке в течение часа. Затем смесь нагревают при 180 °С в течение 8 часов [21].

1.2.2. Материалы, синтезированные на ультрадисперсных алмазах

Ультрадисперсные алмазы (UDD) – это наночастицы углерода с размером от 2 до 10 нм, обладающие уникальными физико-химическими свойствами, такими как высокая твердость, химическая инертность, теплопроводность, оптическая прозрачность и биосовместимость.

Преимущества использования UDD в качестве носителя катализатора ORR заключаются в следующем:

- UDD имеют большую удельную поверхность и высокую плотность функциональных групп на поверхности, что способствует равномерному распределению и высокой дисперсности активных металлических частиц, таких как платина, серебро или железо.
- UDD обладают высокой электропроводностью и хорошей связью с металлическими частицами, что уменьшает потери электронов и повышает электрокаталитическую активность.
- UDD устойчивы к коррозии и коксообразованию, что продлевает срок службы катализатора и снижает его деградацию.
- UDD имеют низкую стоимость и широкую доступность по сравнению с другими носителями катализатора, такими как углеродные нанотрубки или графен.

Недостатки использования UDD в качестве носителя катализатора ORR связаны с трудностями в их синтезе и модификации:

- UDD требуют высоких температур и давлений для их получения, что повышает энергозатраты и сложность процесса.

- UDD имеют низкую растворимость в воде и органических растворителях, что затрудняет их очистку, разделение и диспергирование.
- UDD имеют неоднородную структуру и размер, что влияет на их морфологию, свойства и активность.
- UDD требуют дополнительной функционализации для улучшения связи с металлическими частицами и повышения эффективности ORR.

Существуют различные методы получения ультрадисперсных алмазов, например, физическое измельчение алмазов до наноразмера с помощью керамических шаров, химическое осаждение из газовой фазы с углеродом и водородом, а также наиболее популярный детонационный метод: подрыв в закрытой камере таких веществ как тринитротолуол, гексоген или октоген в условиях нехватки кислорода. Нанокристаллы, полученные детонационным методом, обычно имеют на своей поверхности графит и сажу, которые удаляют разными способами, например, окислителями или ультразвуком [22]. Для катализа ORR используют UDD, модифицированные азотом или азотом и бором. Эти катализаторы делают из наноалмазов, хлорида железа (III) и меламина. Реагенты смешивают и измельчают под действием ультразвука, нагревают до 80 °C и измельчают. Потом прокаливают порошок в азоте при температуре 1000 °C в течение 3 часов. Смесь промывают соляной кислотой и дистиллированной водой и сушат при 60°C в вакууме. Для допирования бором добавляют борную кислоту вместе с хлоридом железа (III) [23].

1.2.3. Материалы, синтезированные на оксиде графена

Оксид графена (GO) — это двумерный материал, получаемый путем окисления графита. Он имеет различные кислородсодержащие функциональные группы на своей поверхности, такие как эпоксидные, гидроксильные и карбоксильные группы.

Преимуществами использования оксида графена в качестве носителя катализатора ORR являются:

- Высокая удельная поверхность, которая обеспечивает большое количество активных центров для катализа.
- Хорошая электропроводность, которая способствует эффективному переносу заряда между катализатором и электродом.
- Легкая модификация химического состава и структуры, которая позволяет настраивать свойства GO для различных приложений.
- Низкая стоимость и экологичность, поскольку GO может быть получен из дешевого и распространённого источника — графита.

Недостатками использования оксида графена в качестве носителя катализатора ORR являются:

- Нестабильность в кислых средах, которая приводит к отслоению и деградации функциональных групп на поверхности GO.
- Сложность контроля степени окисления и размера частиц GO, которые влияют на его морфологию и свойства.

Для получения GO используют порошок графита разного размера частиц. Он смешивается с концентрированной азотной кислотой при 0 °С, к которой постепенно добавляют хлорат калия в течение 2 часов. Затем смесь перемешивается еще 21 час при той же температуре. После этого смесь фильтруют, промывают водой до нейтральной реакции, сушат в вакууме при комнатной температуре [24]. Чтобы допировать оксид графена азотом, его подвергают термической обработке в атмосфере азота при 700°С в течение нескольких часов, поднимая температуру со скоростью около 5 °С/мин [24, 25]. Для синтеза катализатора на основе GO добавляют поливинилпирролидон и этанол. Полученную смесь ультразвуком обрабатывают 4 часа до получения прозрачного раствора. Потом вводят нужные соли, например, нитрат цинка, нитрат кобальта и мочевины, и перемешивают 30 минут. Полученную смесь прокалывают при 160 °С в течение 3 часов, затем центрифугируют, промывают дистиллированной водой и сушат в течение суток при 50°С [26].

1.2.4. Материалы, синтезированные на УНТ

В последнее время большой интерес представляют катализаторы, синтезированные на углеродных нанотрубках (УНТ).

Преимущества УНТ включают:

- Высокую удельную поверхность, которая позволяет увеличить плотность загрузки активных металлов, таких как Pt, Pd, Au и др.
- Высокую электропроводность, которая способствует эффективной передаче электронов между электродом и катализатором
- Высокую химическую стабильность, которая предотвращает разрушение или агломерацию УНТ при длительном использовании
- Возможность модификации химического состава и структуры УНТ путем допирования, функционализации или создания гетероатомных соединений (например, CN-нанотрубок), что позволяет настраивать их каталитическую активность и селективность

Недостатки УНТ заключаются в:

- Сложности получения однородных и высокочистых УНТ с заданными параметрами (диаметр, хиральность, количество стенок и т.д.), что влияет на воспроизводимость и сравнимость результатов
- Низкой дисперсности активных металлов на поверхности УНТ, которая приводит к уменьшению их доступности для реагентов и снижению каталитической активности
- Необходимости использования специальных методов активации или предварительной обработки УНТ для улучшения адгезии металлов и формирования наночастиц оптимального размера и морфологии
- Возможности загрязнения УНТ остатками катализаторов синтеза или другими примесями, которые могут оказывать негативное влияние на каталитические свойства или токсичность УНТ

В целом, углеродные нанотрубки представляют собой перспективный класс материалов для разработки высокоэффективных катализаторов ORR,

однако требуют дальнейшего изучения и оптимизации их синтеза, модификации и характеристики.

В разных работах изучается влияние УНТ и их модифицированных форм на каталитическую активность. В [27] сравниваются свойства чистых УНТ и УНТ, модифицированных платиной; последний катализатор обеспечивает восстановление кислорода в диапазоне от 0,6 до 0,7 В и проявляет значительно большую активность, чем чистые УНТ. Низкая активность чистых углеродных нанотрубок, как и других углеродных катализаторов, заключается в инертности углерода к кислороду в sp^2 -гибридизации. Это утверждение основано на теоретических исследованиях: молекула кислорода и углерод в sp^2 состоянии имеют спины, которые мешают им приближаться и взаимодействовать, то есть адсорбировать кислород [28]. Для повышения каталитической активности УНТ и решения проблемы спинового отталкивания можно осуществлять допирование углеродного материала азотом, при этом возникает положительно заряженная область поверхности, повышающая вероятность хемосорбции кислорода. Возможна также модификация ацетильной группой, но она снижает локальный положительный заряд на катализаторе, что снижает его каталитическую активность [29]. Есть работы по допированию углеродных материалов, в частности, графена, серой, что также уменьшает отталкивание [30]. Считается, что активность углеродных носителей, содержащих атомы неметаллов, обусловлена активацией π -электронов, которая происходит из-за нарушения сопряжения после допирования. Кроме того, разница в электроотрицательностях атомов примесей и углерода может способствовать переносу электрона в элементарных стадиях реакции [29]. Несмотря на сказанное выше, объяснение повышения активности катализатора ORR при допировании углеродных материалов азотом остается спорным. Авторы [31] предполагают, что главным фактором каталитической активности углеродных материалов, допированных азотом, является конфигурация азотных связей. Азот, встроенный в гексагональную структуру графена, обычно имеет один из трех типов

конфигурации: четвертичный, пиридиновый и пиррольный атомы азота. Для повышения каталитической активности УНТ, допированных азотом, возможно модифицирование поверхности металлсодержащими частицами. В разных работах были получены катализаторы с наночастицами железа на поверхности, а также сульфида кобальта и смешанного сульфида кобальта и железа [32, 33]. В настоящее время интересным методом добавления азота и металлов на поверхность катализатора является допирование УНТ и других углеродных материалов фталоцианинами металлов. Данные соединения применяются в разных гетерогенных электрохимических реакциях, они имеют высокую стабильность (сублимируются при 500 К). Фталоцианины могут стабильно связываться с ионами металлов с различной степенью окисления. При этом металлофталоцианины имеют более высокую способность связывания кислорода и более высокий потенциал ионизации, чем металлопорфирины. Также фталоцианины металлов обладают более эффективными свойствами переноса электрона. Но минус данных соединений в том, что они обладают сравнительно низкой долговечностью из-за диссоциации иона металла в условиях протекания электрического тока [34]. Для решение этой проблемы возможна химическая модификация структуры, например, введение электроноакцепторных и электронодонорных функциональных групп в фениленовые структуры, а также возможна замена самого иона металла [35]. Это означает, что изменение состава может влиять на способность перехода центрального атома между разными зарядами ионов. Фталоцианины на основе УНТ показывают лучшие свойства для превращения и накопления энергии [34].

1.3. Допирование и модификация носителя

1.3.1. Способы модификации углеродных материалов

Активные участки на углеродных катализаторах могут быть изменены путем введения различных примесей и структурных дефектов. Так как характеристики углеродных материалов тесно связаны с делокализованной

электронной подсистемой, очевидно, что любая модификация будет оказывать существенное влияние [36]. Рассмотрим основные методы изменения каталитической активности углеродных материалов.

Функционализация — это образование функциональных групп на поверхности углеродного материала. Функциональные группы способствуют уменьшению дальнедействующих сил притяжения Ван-дер-Ваальса и усиливают взаимодействие углеродная матрица/растворитель, приводя к более лёгкой гомогенной дисперсии или к солюбилизации материала. Таким образом, функционализация повышает реакционную способность, улучшает растворимость и открывает возможности для дальнейшей химической модификации углеродного материала, такой как адсорбция ионов, осаждение металлов, реакции прививки и т. д. [37] Методы функционализации можно условно разделить на методы химической функционализации (или ковалентной функционализации) и физической модификации (или нековалентной функционализации) в зависимости от типа взаимодействия между активными молекулами и атомами углерода на наполнителях. При химической функционализации различные функциональные группы присоединяются к поверхности наполнителя ковалентными связями. В случае использования функционализации для токопроводящих материалов при химической обработке нарушается система π - π сопряжения на поверхности носителя, также изменяется гибридизация с sp^2 на sp^3 . Следовательно, существует большой интерес к нековалентной функционализации в этой области. При таком подходе система π - π -сопряжения в поверхностном графеновом слое не нарушается и полностью сохраняются их исходные свойства. УНТ и другие углеродные наноструктуры претерпевают нековалентную функционализацию за счет формирования Ван-дер-Ваальсовской силы взаимодействия между стенкой трубки и реагирующими молекулами или за счет спирального наматывания молекул вокруг трубок [38]. Ковалентную функционализацию можно условно разделить на две категории: прямое присоединение функциональных групп к графитовой поверхности

(например, фторирование, гидрирование, 1,3-диполярное присоединение) или использование связанных с нанотрубками карбоксильных или гидроксильных функциональных групп для дальнейшей дериватизации (амидирование или этерификация) и химических реакций. Функционализация поверхности углеродных материалов осуществляется за счет окислительных процессов. Окисление может проходить:

Во влажных условиях с использованием сильных кислот, таких как HNO_3 , H_2SO_4 или их смеси, а также с другими сильными окислителями, такими как KMnO_4 (мокрое окисление);

В сухом состоянии с применением озона и реактивной плазмы (сухое окисление).

Мокрое окисление — это экономичный процесс модификации поверхности углеродных материалов. Для окисления углеродных наполнителей используют сильные окислители, такие как HNO_3 , $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ [39, 40], $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KMnO}_4$ [41], $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ [42]. Обработка азотной кислотой является очень популярным промышленным масштабируемым процессом в сажевой промышленности для преобразования низкополярной печной сажи в высокополярную сажу. Азотная кислота добавлялась в воду для гранулирования, а затем сажа окислялась при повышенных температурах во время сушки. Авторы работы [43] смешивали печную сажу с азотной кислотой и перемешивали со скоростью 3 об/мин в барабанной сушилке при температуре 150°C . Окисленная сажа разделялась под действием мельницы. В процессе окисления поверхности доля COOH -групп увеличивается с увеличением времени окисления или концентрации окислителя; напротив, доля OH -групп увеличивается до определенного количества и после этого остается неизменной, какими бы ни были условия процесса окисления. Различные виды химической функционализации используются для повышения гидрофильности УНТ, хорошей дисперсии и межфазного взаимодействия с различными средами. Функциональные группы прикрепляются на боковых стенках и на открытых концах УНТ с помощью

различных окислительных процессов. Дефекты на УНТ, созданные окислителями, стабилизируются путем связывания с карбоксильными (-COOH) или гидроксильными (-OH) группами. Окисление УНТ с помощью концентрированных кислот является популярным методом функционализации в лабораторных условиях для улучшения механических свойств полимерных композитов. Приводится ряд методов окисления УНТ. В работе [39] рассматривалось окисление УНТ азотной кислотой. Для этого 100 мг. УНТ растворяли в 200 мл 70% раствора HNO_3 , после чего подвергали ультразвуковой обработке в течение часа. Затем полученную смесь подвергали термической обработке в течение 1,5 часа при 140°C . В работе [40] приводилась методика окисления смесью кислот. На влажные УНТ воздействовали растворами $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (3:1) при активном перемешивании в течение 10 минут при температуре 90°C . Авторы работы [44] разработали методику окисления перманганатом калия. Первоначально растворяли 87–200 мг перманганата калия в 200 мл 0,5 М серной кислоте. УНТ также растворяли в 200 мл серной кислоты и подвергали ультразвуковой обработке в течение 30 минут. Затем смесь УНТ и H_2SO_4 нагревали до 150°C и по каплям добавляли раствор KMnO_4 . Полученную смесь нагревали в течение 5 часов при температуре 150°C . Когда смесь остыла до комнатной температуры, добавляли 10 мл концентрированной HCl для растворения побочного продукта. Методику окисления пероксидом водорода предложили авторы [42]. Согласно ей 100 мг УНТ добавили к 15 мл 30% H_2O_2 . Смесь нагревали до 70°C в течение 4 дней при непрерывном перемешивании. Каждые 24 часа добавляли 1–5 мл 30% H_2O_2 , чтобы учесть объем, потерянный при испарении. Также была приведена методика окисления УНТ $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$. Сначала приготовили окислительную смесь (4:1, 96% H_2SO_4 /30% H_2O_2) и довели её до температуры 70°C . К раствору добавили УНТ в соотношении 1 мл раствора/1 мг нанотрубок, после чего перемешивали в течение 9 часов при постоянном контроле температуры. Окисление увеличивает дисперсность УНТ в полимерной матрице за счет ковалентной связи и повышает механические и

термические свойства композитов. Однако при химической функционализации способность УНТ повышать проводимость композита снижается из-за разрушения сопряженных π -связей на поверхности нанотрубок [38].

Сухое окисление: для получения рыхлых или гранулированных углеродных материалов без какого-либо влияния на коллоидные свойства материалов используются различные виды сухого окисления или так называемого газофазного окисления, такие как воздействие воздухом, озоном, паром и смесью воздуха с некоторыми газами.

Окисление воздухом: при окислении углеродных материалов с использованием только воздуха гидрофильность поверхности увеличивается вместе с увеличением площади поверхности. Углеродные материалы в воздухе начинают окисляться при температуре выше 300°C . При температуре 300°C начинает окисляться аморфный углерод. Достаточное количество кислородных групп на поверхности углеродной сажи может достигаться только при температуре ниже 400°C . Окисление в присутствии воздуха и диоксида азота обеспечивает большее количество поверхностных оксидов по сравнению с использованием воздуха. Метод окисления воздухом — это трудоемкий метод, который может занять несколько часов, в зависимости от типа материала и желаемой степени окисления. Поверхностная функционализация УНТ/графена путем окисления воздухом происходит при более высокой температуре по сравнению с сажей [41]. В работе [45] авторы термически окисляли углеродные нанотрубки в присутствии воздуха в печи трубчатого типа. Кварцевая трубка, загруженная УНТ, помещалась в печь и вращалась со скоростью 25 об/мин, так что образец равномерно подвергался воздействию воздуха для достижения равномерного окисления. Окисление проводили при различных температурах в диапазоне от 480 до 750°C в течение 20 минут. Вывод по данной работе заключался в том, что окисление воздухом увеличивает удельную площадь поверхности и улучшает внутреннюю морфологию УНТ.

Окисление O_3 является особенно подходящим промышленным процессом для получения экономически эффективного модифицированного углеродного материала. В настоящее время O_3 производится недорого и в большом количестве, а также легко разлагается до O_2 в воде или при реакции с ненасыщенными молекулами. Озонирование происходит в основном при комнатной температуре путем соответствующего воздействия порошкообразных материалов на газ озон в реакторе. Для окисления всех частиц углерода необходимо, чтобы порошки углерода находились в движении внутри реактора. Крупные частицы не псевдооживаются газом, и их обрабатывают озоном в любом стационарном реакторе с перемешиванием или во вращающихся печах. В результате реакции углеродных материалов с O_3 образуются различные кислородсодержащие полярные группы. Эти функциональные группы позволяют углеродным материалам гораздо легче диспергироваться в различных растворителях [38, 46].

В настоящее время проводятся успешные эксперименты по озонированию углеродных нанотрубок (УНТ) и графена. Согласно исследованиям [46, 47], озон применяется для очистки и модификации поверхности материала. При обработке материала озоном, аморфный углерод удаляется с поверхности, а также образуются различные функциональные группы, такие как гидроксильные, карбоксильные, карбонильные и эфирные. Эти функциональные группы образуются путем 1,3-диполярного циклоприсоединения озона к двойным связям на поверхности материала. Увеличение основного рН в воде снижает эффективность окисления озоном.

В одном исследовании [48] была использована смесь озона и водяного пара для окисления УНТ. Нанотрубки были обработаны этой смесью при комнатной температуре, и на поверхности УНТ образовалось больше окисленных функциональных групп по сравнению с традиционными методами. Степень окисления с использованием смеси озон-водяной пар в течение 0,5 часа была более чем в пять раз выше, чем при окислении только озоном в течение 6 часов. Гидроксильные радикалы считаются

ответственными за высокую степень окисления. Более высокий потенциал окисления гидроксильного радикала по сравнению с озоном способствует более быстрой реакции электрофильного присоединения к ненасыщенным р-электронам, присутствующим в УНТ [49]. Это приводит к образованию большего количества кислородсодержащих функциональных групп на поверхности УНТ.

Нековалентная функционализация – подход, основанный на взаимодействии гидрофобной части адсорбированных молекул с боковой поверхностью материала посредством слабых межмолекулярных сил, а растворимость в воде обеспечивается гидрофильной частью молекул. Зарядка поверхности за счет адсорбированных ионных молекул дополнительно предотвращает агрегацию нанотрубок за счет сил кулоновского отталкивания между модифицированными УНТ или другими углеродными материалами [50].

При функционализации поверхностно-активными веществами ПАВ обычно действуют как солюбилизаторы и диспергируют материал посредством физической адсорбции. Как правило, гидрофобная часть ПАВ ориентирована на поверхность материала, в то время как полярная часть взаимодействует с молекулами растворителя во внешней области. Для диспергирования углеродных материалов в водной среде используются как ионные, так и неионные ПАВ, такие как додецилсульфат натрия, додецилбензолсульфонат натрия, цетилтриметиламмония бромид и сополимер силоксанового полиэфира. Считается, что углеродный материал, в частности УНТ, находится в гидрофобных внутренностях соответствующих мицелл, что приводит к стабильной дисперсии. Однако природа и концентрация поверхностно-активного вещества играют очень важную роль в получении стабильных дисперсий [51].

Диспергирование достигается за счет помещения УНТ в раствор поверхностно-активного вещества и воздействия ультразвуком. Авторы [52] получили однородную дисперсию УНТ при оптимальном составе 0,5 масс. %

УНТ и 2 масс. % додецилсульфата натрия в водном растворе. Взаимодействие между УНТ и додецилсульфатом натрия через гидрофобный сегмент вызывает стерическое отталкивание и высокий отрицательный заряд поверхности, что улучшает дисперсию УНТ. Таким образом, заряд ионных ПАВ приводит к электростатическому отталкиванию между молекулами ПАВ, и это стабилизирует коллоиды нанотрубок, в то время как неионные ПАВ стабилизируют нанотрубки в растворе в основном за счет стерических взаимодействий.

При амфифильной упаковке амфифильные полимеры применяются для повышения растворимости УНТ в воде. Преимущество полимеров перед низкомолекулярными ПАВ состоит в уменьшении энтропийной стабилизации мицелл. Показано, что некоторые сопряженные полимеры обладают более высокой энергией адсорбции на нанотрубках, чем малые молекулы [53]. УНТ могут быть реверсивно растворены в воде в широком диапазоне концентраций за счет нековалентной ассоциации с различными линейными полимерами, такими как поливинилпирролидон и полистиролсульфонат [54]. Поливинилпирролидон, полимер с гидрофобной алкильной цепью и гидрофильными группами, обвивается вокруг нанотрубки так, что его цепь контактирует с поверхностью нанотрубки, а пирролидоновые группы ориентированы к воде. Однако, было выявлено, что УНТ десорбируются при изменении растворителя. Авторы [53] сообщили об успешной функционализации УНТ водорастворимым поли-2-этил-2-оксазолином с помощью метода полимерного обвивания. Функционализированные УНТ образовали стабильную дисперсию в воде, а также в других органических растворителях, таких как этанол и N,N-диметилформамид. Обвивание полимеров на основе сопряженных систем поли-м-фенилен-винилена также имеет большое значение, так как это способствует формированию сильных ван-дер-ваальсовых связей между нанотрубками и сопряженной цепью.

Инкапсуляция — это процесс заключения какого-либо материала в полость другого материала. Для инкапсуляции используются углеродные

материалы, такие как фуллерен и углеродные нанотрубки. Инкапсуляция применяется для создания различных фармацевтических препаратов. Степень инкапсуляции зависит от соотношения внутреннего диаметра УНТ и диаметра материала. Для оптимального ван-дер-ваальсовского взаимодействия расстояние между внутренней поверхностью УНТ и материалом должно быть около 0,3 нм [55]. Авторы [56] исследовали инкапсуляцию поли-2,2,6,6-тетраметилпиперидинилокси-4-винилметакрилата в УНТ и использовали эти УНТ для изготовления электрода для натрий-ионного аккумулятора. Инкапсулированные нанотрубки показали превосходные электрохимические свойства в натрий-ионном аккумуляторе по сравнению с литий-ионным аккумулятором. Инкапсуляция была выполнена путем растворения поли-2,2,6,6-тетраметилпиперидинилокси-4-винилметакрилата в N-метил-2-пирролидоне, диспергированном в УНТ. Поли-2,2,6,6-тетраметилпиперидинилокси-4-винилметакрилат диффундировал в полость УНТ. Инкапсулированные УНТ были высушены и промыты ацетоном. Эти УНТ были смешаны с поливинилиденфторидом для приготовления электрода для натрий-ионного аккумулятора.

Допирование представляет собой важный метод повышения электрической проводимости углеродных материалов [57, 58]. Этот метод заключается в замещении атомов углерода в углеродной структуре гетероатомами с различной электроотрицательностью, что приводит к изменению распределения электронной плотности по углеродной решетке. Существуют разнообразные стратегии допирования, такие как допирование гетероатомами, перенос заряда и создание дефектов [18]. Наиболее распространенными допантами являются азот и бор, поскольку их атомные радиусы близки к радиусу атома углерода, что обеспечивает высокую вероятность инкорпорации азота и бора в углеродную решетку. Сера (S), фосфор (P) и кремний (Si) применяются менее часто из-за значительного различия в размерах [59]. Гетероатомы могут быть введены в решетку графена как на стадии синтеза, так и на стадии последующей модификации [59-62].

Среди азотсодержащих соединений наиболее подходящим для УНТ и графена является NH_3 [59], а для допирования бором, фосфором и серой хорошими источниками являются соответственно B_2O_3 [60], трифенилфосфин [62] и элементарная сера или тиофен [63; 64]. В работе [60] описана конкретная методика получения азото- и бородопированных углеродных материалов. УНТ подвергаются ультразвуковой обработке в смеси HNO_3 и H_2SO_4 (в соотношении 1:3) в течение 10 ч для удаления металлических примесей, а затем термически обрабатываются при 400°C в течение 40 мин для удаления аморфного углерода. Средний диаметр и длина очищенных УНТ составляют 10-15 нм и <1 мкм соответственно. Порошок B_2O_3 и УНТ смешивают в массовом соотношении 5:1 и термически обрабатывают при 1100°C в течение 4 ч в смеси газов Ar (40 см^3) и NH_3 (60 см^3). После термической обработки остаточный порошок B_2O_3 выщелачивают горячей кипяченой деионизированной водой. При допировании бором часто наблюдается формирование коленчатого изгиба в углеродной решетке. Значительный интерес также представляют материалы, допированные кислородом. В работе [65] экспериментально показано, что при постоянном давлении газа УНТ, насыщенные кислородом, имеют большую электрическую проводимость, чем УНТ с меньшим содержанием кислорода. Из [66] следует, что кислорододопированные нанотрубки легче детектировать, так как они излучают сильнее в ближней инфракрасной области и не поглощают при изменении длины волны. Также такие нанотрубки демонстрируют высокую флуоресцентность. Согласно методике работы [67], для синтеза УНТ, допированных кислородом, УНТ диспергируют в 1 масс. % додецилбензолсульфоната натрия. Затем суспензию разбавляют деионизированной водой для уменьшения концентрации додецилбензолсульфоната натрия до 0,2 масс. %. К суспензии добавляют насыщенную озонированную воду (обычно 90 мкл озонированной воды к 300 мкл суспензии), и облучают флуоресцентной лампой в течение 17 ч. После озонирования перед измерениями концентрацию додецилбензолсульфоната

натрия снова повышают до 1 масс. %. В работе [68] двухэтапным методом химического осаждения из паровой фазы авторы получили УНТ, допированные фосфором. Сначала из газообразного ацетилена (C_2H_2) при $750^\circ C$ синтезировали УНТ. Затем полученные УНТ модифицировали Ph_3P при $600^\circ C$. В результате были получены нанотрубки, допированные фосфором, с выходом 44%. Продукт характеризуется высокой термической стабильностью и каталитической активностью, исследованной в реакции восстановления кислорода.

Авторы [69] исследовали электрокаталитическую активность оксида графена (GO), допированного различными атомами. Синтез фосфор-допированного оксида графена осуществляли путем совместного ультразвукового диспергирования 1 г GO и 1 г трифенилфосфина (Ph_3P) в этаноле, последующей сушки и отжига смеси в кварцевой трубке при $600-1000^\circ C$ в течение 30 мин в потоке Ar/H_2 (500 мл/мин). Конечный продукт промывали несколько раз. В настоящее время широкое распространение получили материалы, допированные двумя неметаллическими атомами. Введение гетероатомов, таких как N и S, в структуру углеродных нанотрубок, приводит к формированию активных катализаторов для реакций восстановления кислорода. Активность этих реакций в кислой и щелочной среде зависит от количества гетероатомов, особенно N, инкорпорированных в катализаторы. Использование прекурсоров, содержащих как N, так и S, например тиомочевины, способствует повышению содержания поверхностных атомов N по сравнению с другими азотсодержащими прекурсорами [70]. Синтез таких катализаторов проводили путем кислотной очистки углеродных нанотрубок в 20% HNO_3 при $110^\circ C$ в течение 5 ч, механической активации на шаровой мельнице с использованием 5 стальных шаров в течение различных времен: 0, 24 и 72 ч, смешивания 1,25 г мочевины или 1,60 г тиомочевины и 0,5 г обработанных УНТ на шаровой мельнице в течение 24 ч и термической обработки полученных образцов в кварцевом реакторе при $800^\circ C$ со скоростью нагрева $20^\circ C/мин$ в инертной атмосфере N_2

в течение 1 ч. [71]. Авторы [72] изучали свойства наноллистов на основе графена для электрохимических устройств хранения энергии. Оценивали электрохимические свойства серо-допированных наноллистов как анодного материала для литий-ионных батарей. Допирование серой способствует повышению удельной энергоемкости за счет увеличения числа мест сорбции лития при фарадаевских реакциях. Кроме того, улучшенная электропроводность обеспечивает превосходные скоростные характеристики серо-допированных наноллистов. Хорошая циклическая стабильность наноллистов на основе графена сохраняется даже после 500 циклов при высокой плотности тока. Синтез наноллистов проводили путем замораживания водных суспензий GO в жидком азоте, лиофилизации при 50°C и 4,5 Па в течение 72 ч, смешивания 100 мг полученного порошка GO и 100 мг порошка элементарной серы в ступке и термической обработки смеси в трубчатой печи до 600°C при скорости нагрева 10°C/мин в потоке Ar (200 мл/мин) в течение 2 ч. Полученный продукт хранили в вакуумной печи при 30°C без промывки.

1.3.2 Модифицирование поверхности носителя наночастицами металлов

Активные катодные катализаторы для реакции восстановления кислорода могут быть получены путем формирования электрокаталитических систем, состоящих из металлических наночастиц на углеродных носителях. Такие системы позволяют увеличить удельную активность катализатора при снижении расхода металла. При этом на активность катализатора влияют факторы, такие как вид металла, тип углеродного материала и характер их взаимодействия. Особое значение имеют биметаллические системы, которые демонстрируют превосходные характеристики по сравнению с другими аналогичными катализаторами. В данном разделе будет рассмотрен анализ методов синтеза и свойств различных электрокаталитических систем. Авторами [73] были получены высокоактивные биметаллические катализаторы на основе платины и кобальта. Для этого сажу смешивали с фталоцианином кобальта (CoPc) и платинохлористоводородной кислотой (H_2PtCl_6), подвергали ультразвуковой обработке, высушивали и пиролизовали

при 850°C в аргоне. Полученные катализаторы обладали высокой активностью в реакции восстановления кислорода. Авторы [74] синтезировали биметаллические катализаторы на основе серебра и платины сонохимическим способом на углеродных нанотрубках (УНТ) и саже и изучали их свойства в реакции восстановления кислорода. Реакция протекала по четырехэлектронному механизму. Катализаторы на УНТ показали лучшую активность, чем катализаторы на саже. Однако, обе системы имели достаточно высокую активность. В работе [75] были изучены свойства электрокаталитических систем, содержащих серебро, на разных углеродных носителях. Для этого проводили электроосаждение Ag на электродах из сажи, графена, УНТ и оксида графена, допированного азотом, и использовали их в реакции восстановления кислорода. Наилучшие свойства имел катализатор на основе допированного азотом оксида графена. Реакция восстановления кислорода при использовании систем, содержащих серебро, протекала по четырехэлектронному механизму. Однако, активность данных катализаторов была ниже, чем у катализаторов на основе платины. В исследованиях [76] был проведен сравнительный анализ биметаллических систем, содержащих палладий, на углеродных нанотрубках. Для получения катализаторов УНТ смешивали с растворами солей Fe, Co, Ni и Cu, в каждый раствор добавляли PdCl₂, высушивали при 353 K, восстанавливали под током водорода, разбавленного аргоном, и изучали их каталитическую активность в реакции восстановления кислорода. Наибольшую активность имел палладиево-кобальтовый катализатор. Авторы [77] получили катализатор на основе УНТ, содержащий кобальт, методом осаждения из паровой фазы. Метод заключался в высокотемпературном восстановлении прекурсора и *in situ* выращивании УНТ из углеродной матрицы, содержащей Co. В результате был получен высокоактивный катализатор для реакции восстановления кислорода. Также данный продукт характеризовался высокой электропроводностью, прочностью и стабильностью.

1.4. Квантово-химическое моделирование реакции восстановления кислорода

1.4.1. Методики квантово-химического моделирования

Экспериментальное изучение катализаторов – длительный дорогостоящий процесс, в ходе которого изучаются множество материалов, не обладающих высокой каталитической активностью в целевом процессе. Для повышения эффективности проведения практического изучения могут использоваться методы квантово-химического моделирования, позволяющие исключить заведомо неактивные материалы и выявить наиболее перспективные потенциальные катализаторы.

В настоящее время компьютерное моделирование получает всё большее распространение. Это относится и к квантово-химическому моделированию химических реакций. В последние годы появилось множество статей, в которых значительную роль играют расчёты методом теории функционала плотности (density functional theory, DFT) [78 - 80]. Данный метод позволяет смоделировать ход реакции, определить структуру интермедиатов, изучить термодинамические и кинетические характеристики для всех возможных элементарных реакций, выявить оптимальный энергетический путь прохождения реакции.

Метод DFT применяется и для анализа каталитической активности материалов (в том числе, и для катализаторов, применяемых в топливных элементах). Применяя данный метод, можно определить адсорбционные свойства катализатора, влияние состава и структуры материала на кинетику каталитического процесса, сравнить различные материалы катализаторов, не прибегая к экспериментальному анализу, что позволяет значительно сократить время, необходимое на исследование. Это относится и к катализаторам электрохимического восстановления кислорода, что в перспективе уже в ближайшем будущем позволит найти эффективный, стойкий и, в то же время, относительно дешёвый, по сравнению с металлической платиной, материал, ведь именно дорогостоящие платиновые

катализаторы являются сдерживающим фактором для широкого применения топливных элементов.

Квантово-химические вычисления в рамках теории функционала плотности (DFT) предполагают выбор функционала обменно-корреляционной энергии. В приближении локальной плотности (LDA – Local Density Approximation) электронная плотность локально аппроксимируется однородным электронным газом [81], что справедливо для медленно меняющихся плотностей.

Усовершенствование LDA достигается учётом неоднородности электронной плотности путём включения в функционал не только самой плотности, но и её градиентов. Данный подход, известный как приближение обобщённого градиента (GGA – Generalized Gradient Approximation), позволяет улучшить точность расчётов [81].

Гибридные функционалы представляют собой комбинацию LDA или GGA функционалов с вкладами, выраженными через волновую функцию (например, обменная энергия по Хартри-Фоку), с весовыми коэффициентами, часто определяемыми эмпирически [82]. Мета-гибридные функционалы дополнительно включают выражения для кинетической энергии электронов [82].

Широко используется гибридный функционал B3LYP, обеспечивающий среднюю точность для разнообразных химических соединений с относительно равномерным распределением погрешностей [82]. Он рекомендуется для исследования свойств ещё не изученных молекулярных систем, поскольку обеспечивает достоверные результаты даже в случаях, где другие функционалы демонстрируют значительные отклонения. B3LYP хорошо воспроизводит свойства водородных связей и координационных соединений.

Выбор базисного набора, используемого для представления молекулярных орбиталей как линейной комбинации базисных функций, критичен для точности расчётов. В методе Хартри-Фока-Рутана используются слэтеровские и гауссовы орбитали [83]. Слэтеровские функции применяются

преимущественно для атомов, двухатомных и линейных молекул, в то время как для многоатомных систем чаще используют гауссовы орбитали из-за упрощения вычислений многоцентровых интегралов.

Распространёнными базисными наборами являются валентно-расщеплённые базисы Попла, например, 6-311G** и 6-31G*, обозначаемые как k-nlmG [81]. Здесь k – число примитивных функций для остовных орбиталей, n, l, m – числа функций и примитивов для валентных орбиталей (два числа соответствуют двойному, три – тройному расщеплению).

Наличие поляризационной функции в базисном наборе указывают либо символом «*», либо записью в скобках типа поляризационной функции. Одна звездочка означает добавление поляризационной d-GTF к базисным функциям s- или p-элемента второго или третьего периода, а две звездочки — добавление, кроме того, p-GTF к БФ водорода и гелия [84].

Стандартными условиями для квантово-химических расчётов является моделирование системы в условиях вакуума, однако, хорошо известно, что присутствие растворителя может значительно изменять физико-химические свойства растворенного вещества. Моделирование растворителя является сложной задачей с теоретической точки зрения, которую стараются решить многие учёные по всему миру. Один из методов учёта эффектов растворителя является метод самосогласованного поля реакции (SCRF) [85]. Хотя методы SCRF представляют растворитель в грубой форме (растворённое вещество помещается в полость растворителя, представленного в виде континуума и характеризующегося диэлектрической примитивностью), они широко используются в рамках квантово-химических методов [86, 87]. Свойства растворителя получаются из точных квантовомеханических расчетов. Поле реакции растворителя, создаваемое электростатическим потенциалом растворителя, в свою очередь, реагирует на растворитель. Поле реакции обычно моделируется как мультипольное расширение растворителя и вводится в молекулярный гамильтониан как внешнее возмущение. Начиная с модели Онсагера, многие теоретические усовершенствования и эффективные

алгоритмы расширили область применимости и надежность SCRF в традиционных методах Хартри-Фока и корреляционных методах. С развитием методов функционала плотности и соответствующих вычислительных кодов значительное внимание также было уделено реализации SCRF в рамках этой теории.

1.4.2 Модельные катализаторы и их свойства

Наиболее распространённой модельной системой для углеродных катализаторов является участок графена, отвечающий реальным упорядоченным фрагментам сажи, графита, углеродных нанотрубок больших диаметров и другим материалам [88]. Также, для моделирования иногда рассматриваются малые фрагменты углеродных нанотрубок [89], если их диаметр невелик.

Одним из примеров катализаторов для восстановления кислорода может послужить графен, допированный азотом (Рисунок 3). Допирование позволяет изменить свойства материала, что может улучшить свойства катализатора при использовании как в чистом виде, так и как основы для модифицированных катализаторов. [90]

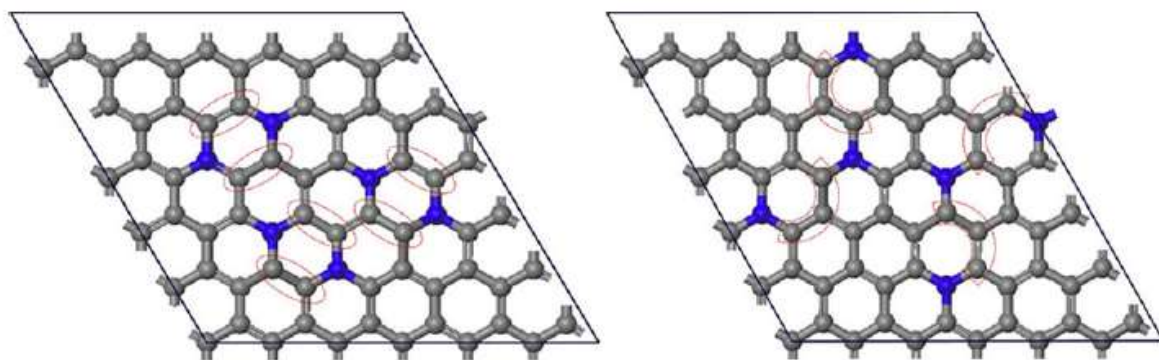


Рисунок 3 – Модели структуры графена, допированного азотом [90].

Однако, допирование графена одним атомом азота не всегда приводит к повышению каталитической активности. Активные центры, создаваемые включением азота в углеродную структуру, проявляют собственную активность только в случае краевого типа встраиваемого азота. Графитовый азот каталитической активности практически не проявляет [91].

Изучены катализаторы, модифицированные металлами и сплавами. Показано, что внесение различных легирующих добавок влияет на стабильность интермедиатов, что может вызвать смену преобладающего механизма реакции [92]. Так, были изучены катализаторы, модифицированные платиной и её сплавами с железом и ванадием (Рисунок 4). O_2 адсорбируется в виде дикислорода на нанесенных кластерах Pt_4 и Pt_3Fe , но спонтанно диссоциирует на нанесенных Pt_3V , что отражается и на энергетическом профиле реакции (Рисунок 5).

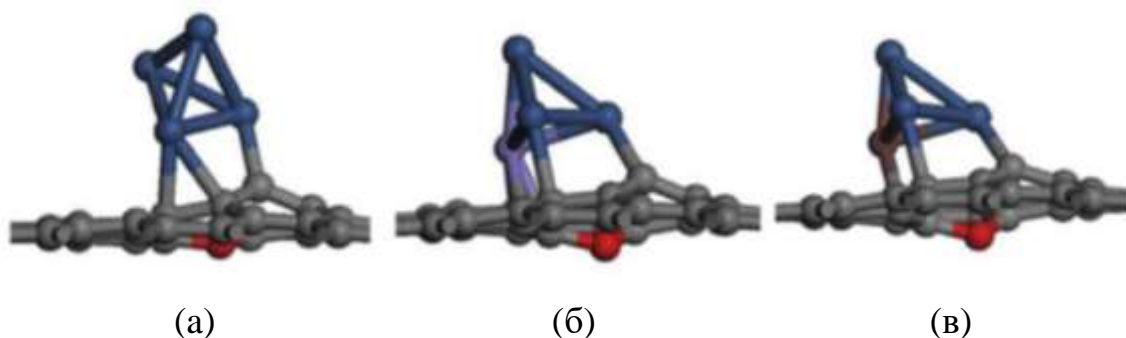


Рисунок 4 – Модели катализаторов, модифицированных:
а) Pt_4 , б) Pt_3Fe , в) Pt_3V [92].

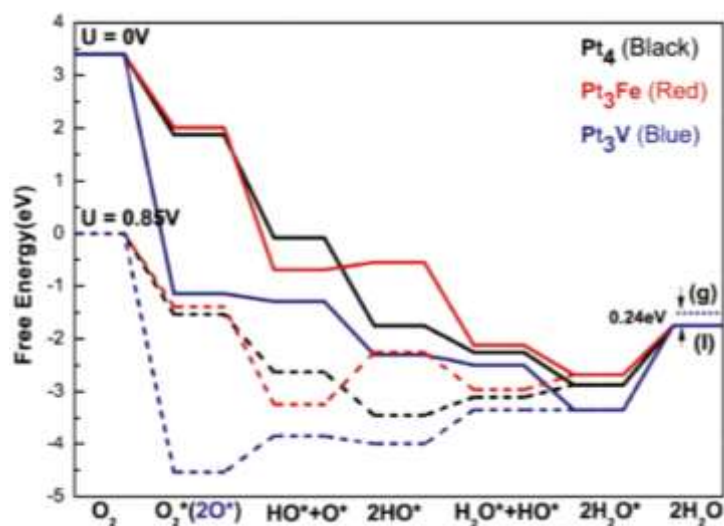


Рисунок 5 – Энергетический профиль реакции восстановления кислорода [92].

Также описаны методики получения материалов, в которых металл встроен в углеродную структуру [93]. Подобный синтез осуществляется с

использованием фталоцианинов металлов, на основе которых формируются активные центры катализатора (Рисунок 6).

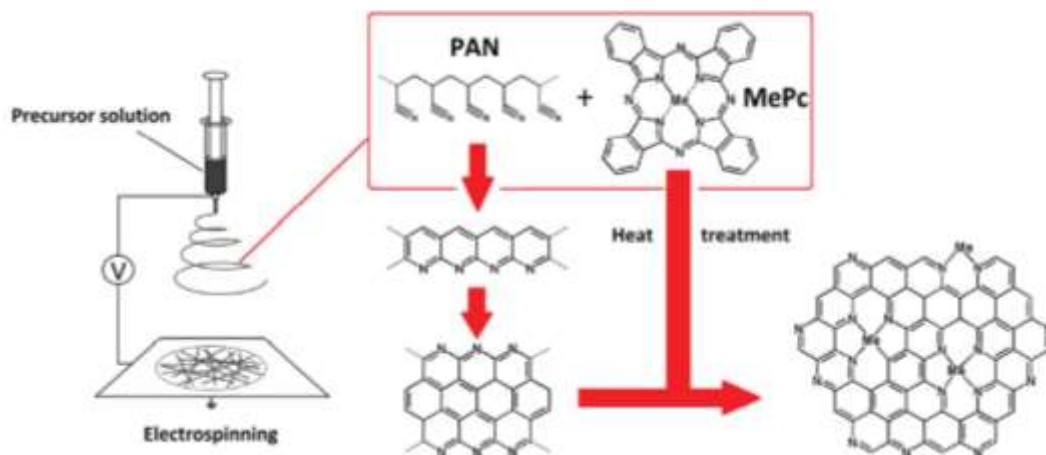


Рисунок 6 – Схема синтеза углеродного материала допированного азотом и металлом [93].

Допирование углеродного материала фталоцианинами даёт широкий простор для варьирования свойств катализатора благодаря замене металла в прекурсоре. Такая свобода действий может помочь в поиске оптимального катализатора.

Выводы по первой главе:

Как следует из обзора литературы, одними из наиболее перспективных разновидностей альтернативной энергетики являются щелочные топливные элементы (ТЭ). Они привлекают внимание исследователей и разработчиков благодаря своей низкой рабочей температуре и высокому коэффициенту полезного действия (КПД).

Для эффективной работы щелочных ТЭ необходимо использовать катализаторы, которые ускоряют химические реакции, происходящие в элементе. В качестве носителей для этих катализаторов применяются различные углеродные материалы, такие как углеродные нанотрубки, оксид графена, мезопористые угли и другие. Эти материалы обладают высокой удельной поверхностью и пористостью, что позволяет им эффективно удерживать и распределять катализатор.

Чтобы повысить активность катализатора, носитель модифицируют с помощью наночастиц переходных металлов. Эти металлы, такие как платина, палладий и другие, обладают высокой каталитической активностью. Чтобы улучшить характеристики катализатора, применяют допирование носителя неметаллами: азотом, серой, фосфором. Это позволяет изменить электронные свойства поверхности катализатора и сделать его более эффективным.

Для оптимизации процесса поиска катализаторов проводят квантово-химическое моделирование реакции на различных катализаторах. Для этого используют метод теории функционала плотности (DFT), который позволяет предсказать поведение системы на основе её электронной структуры. В рамках моделирования задаётся предполагаемая структура активного центра катализатора, и затем проводится анализ его свойств и поведения в условиях реакции. Такое моделирование позволяет лучше понять механизмы работы катализаторов и оптимизировать их структуру для достижения максимальной эффективности.

Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Реагенты и оборудование

В работе использовали следующие реагенты:

- Электропроводящая сажа VXC 72, САВОТ
- Многостенные углеродные нанотрубки (MWCNT) «Aldrich» (>95% углерода, диаметр 50–90 нм)
- Оксид графена (GO) «Русграфен»
- Ультрадисперсные алмазы (UDD) «Синга».
- Фталоцианин кобальта «Aldrich»
- Фталоцианин меди «Aldrich»
- Фталоцианин никеля «Aldrich»
- Хлорид палладия «abcг»
- Нитрат серебра «Sigma-Aldrich»
- Хлорид калия «Sigma-Aldrich»
- Гидроксид калия «Sigma-Aldrich»
- Смола перфторированная Nafion 5%, «Sigma-Aldrich»

Оборудование:

- Одноканальный потенциостат CORRTesT CS120
- Вращающийся дисковый электрод с потенциометром Origatrod Lt
- Ячейка стеклянная трехэлектродная к ВЭД-06
- Высокотемпературная печь с инертной атмосферой PT-A1700-3.4L
- Муфельная печь «Сикрон»
- Ультразвук
- Спектрометр рентгенфлуоресцентный БРА-18
- Порозиметр Quantochrome Autosorb-1
- Прибор синхронного термического анализа Netzsch STA 449 F3 Jupiter
- Микро-рамановский спектрометр Renishaw InVia
- Сканирующий электронный микроскоп CarlZeiss Supra 25

Программное обеспечение:

- CORRTesT CS Studio 5.6.125.9
- Gaussian 09: ES64L-G09RevD.01 24-Apr-2013
- GaussView 6.0.16

2.2. Методика квантово-химического моделирования

Расчеты проводили с использованием программы Gaussian 09[94]. Создание исходных модельных структур и вводных файлов осуществляли в программе GaussView 6, визуализацию – в программе ChemCraft 1.8. Моделирование проводили методом теории функционала плотности (DFT) с использованием функционала B3LYP [95, 96], и базисного набора 6-31G*. Учитывали влияние растворителя (воды) в модели самосогласованного поля реакции (SCRF) [91, 97].

Модель представляла собой фрагмент графена с включенными в его структуру четырьмя атомами азота и одним атомом металла (MeN₄; Me - Co, Cu, Ni, Cr, Mn, Zn) (Рисунок 7). Экспериментально такие структуры можно получить, используя в качестве прекурсоров фталоцианины соответствующих металлов [98].

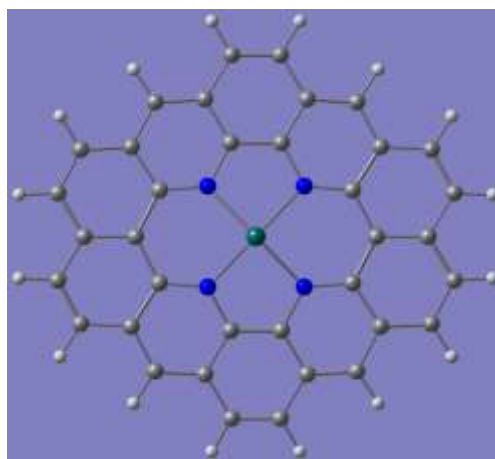


Рисунок 7 – Структура модельной системы. Серые сферы – углерод, синие – азот, белые – водород, зелёные – исследуемый металл (Co, Cu, Ni, Cr, Mn, Fe или Zn).

ORR в щелочной среде идёт по двум вариантам (Рисунок 8) – с участием 2-х электронов (путь 1) или 4-х электронов (пути 2 и 3) - по ассоциативному (путь 2) и диссоциативному (путь 3) механизмам [90]. В качестве модельной реакции был выбран четырёхэлектронный ассоциативный механизм, т.к. он преобладает для данного типа активных центров [99].

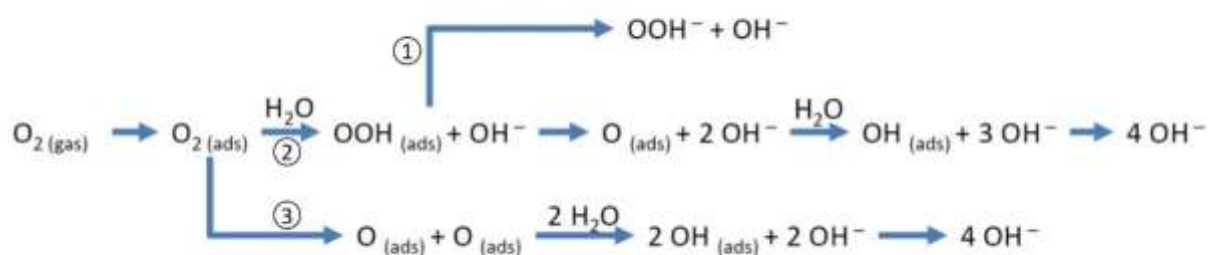


Рисунок 8 – Схема ORR в щелочном растворе
(на основе схемы, предложенной в [90]).

В качестве ключевых точек для моделирования были выбраны следующие интермедиаты [100]:

- 1) $O_2 + 2 H_2O$
- 2) $O_2(\text{ads}) + 2 H_2O$
- 3) $OOH(\text{ads}) + H_2O + OH^-$
- 4) $O(\text{ads}) + H_2O + 2 OH^-$
- 5) $OH(\text{ads}) + 3 OH^-$
- 6) $4 OH^-$

Для сравнения энергий оптимизированных структур свободная энергия Гиббса рассчитывалась как электронная энергия, скорректированная на тепловую свободную энергию, рассчитанную следующим образом [94]:

$$G = E_{\text{ele}} + E_{\text{ZPE}} + E_{\text{tot}} + k_B T - TS_{\text{tot}} \quad (1)$$

где E_{ele} — полная энергия электронного и ядерного отталкивания при 0 К, E_{ZPE} — энергия нулевых колебаний, E_{tot} — полная тепловая внутренняя энергия, k_B — постоянная Больцмана, S_{tot} — энтропия системы, T — температура ($T = 298,15$ К).

$$E_{\text{tot}} = E_t + E_r + E_v + E_e \quad (2)$$

где E_t — внутренняя тепловая энергия поступательного движения, E_r — внутренняя энергия вращательного движения, E_v — внутренняя энергия колебательного движения, E_e — внутренняя энергия электронного движения. Сумма энергий четырёх гидроксид-ионов и катализатора принималась за нулевой уровень.

Энергию адсорбции рассчитывали по формуле [101]:

$$\Delta G_{\text{ads}} = G_{\text{system}} - G_{\text{adsorbate}} - G_{\text{catalyst}} \quad (3)$$

Для рассмотрения энергетических эффектов протекающих процессов были рассмотрены следующие элементарные реакции, происходящие на поверхности катализатора [102]:

- 1) $\text{O}_2(\text{ads}) + \text{H}_2\text{O} + e^- \rightarrow \text{OOH}(\text{ads}) + \text{OH}^-$
- 2) $\text{OOH}(\text{ads}) + e^- \rightarrow \text{O}(\text{ads}) + \text{OH}^-$
- 3) $\text{O}(\text{ads}) + \text{H}_2\text{O} + e^- \rightarrow \text{OH}(\text{ads}) + \text{OH}^-$
- 4) $\text{OH}(\text{ads}) + e^- \rightarrow \text{OH}^-$

Свободную энергию элементарных реакций (используемую для построения всех графиков и таблиц) рассчитывали с учетом pH раствора (pH = 14) и изменения электродного потенциала следующим образом [103]:

$$\Delta G_i = \Delta G_s - eU + k_B T \cdot \ln 10 \cdot \text{pH} \quad (4)$$

где ΔG_s — изменение свободной энергии системы, eU — вклад свободной энергии за счет изменения значений электродного потенциала U , $k_B T \cdot \ln 10 \cdot \text{pH}$ — вклад свободной энергии, учитывающий pH раствора.

По результатам расчетов полное изменение свободной энергии в модельной реакции составляет 4,79 эВ, что близко к идеальному полному изменению свободной энергии Гиббса ORR (4,92 эВ) [103].

Для расчёта перенапряжения (η_{ORR}) использовали формулу [104]:

$$\eta_{\text{ORR}} = 1.20 - \min\{\Delta G_1, \Delta G_2, \Delta G_3, \Delta G_4\} \quad (5)$$

где 1,20 — $\frac{1}{4}$ общего изменения свободной энергии, ΔG_i — изменение свободной энергии для каждой стадии.

2.3. Методика синтеза материалов на углеродных носителях

Для синтеза изучаемых катализаторов точные навески соответствующего углеродного носителя (MWCNT, GO, UDD) диспергировали в 50 мл этилового спирта с добавлением расчётных навесок прекурсоров металлов. Реакционную смесь сушили в муфельной печи при 90°C и подвергали пиролизу в атмосфере азота с градиентом нагрева 5°C/мин. Теоретический количественный состав полученных материалов и температура пиролиза представлены в таблице 1. Время пиролиза 1 час. Катализатор MWCNT_Ag_Pd был получен при растворении полученного ранее MWCNT_Ag и хлорида палладия с последующим пиролизом при 900°C по аналогичной схеме (однстадийный синтез не предполагался возможным ввиду образования осадка хлорида серебра).

Таблица 1 – Массовое содержание металлов и условия синтеза.

Катализатор	Температура пиролиза, °C	Металлы, мас.%				
		Co	Cu	Ni	Pd	Ag
GO_CoPc_Pd	1000	10	—	—	10	—
GO_CuPc_Pd	1000	—	10	—	10	—
UDD_CoPc_Pd	1000	10	—	—	10	—
MWCNT_CoPc	1000	10	—	—	—	—
MWCNT_CuPc	1000	—	10	—	—	—
MWCNT_NiPc	1000	—	—	10	—	—
MWCNT_CoPc_Pd	1000	10	—	—	10	—
MWCNT_CuPc_Pd	1000	—	10	—	10	—
MWCNT_NiPc_Pd	1000	—	—	10	10	—
MWCNT_CoPc_Ag	900	10	—	—	—	10
MWCNT_CuPc_Ag	900	—	10	—	—	10
MWCNT_NiPc_Ag	900	—	—	10	—	10
MWCNT_CoPc_NiPc	1000	5	—	5	—	—
MWCNT_CuPc_NiPc	1000	—	5	5	—	—
MWCNT_CoPc_CuPc	1000	5	5	—	—	—
MWCNT_CoPc_CuPc_Pd	1000	5	5	—	10	—
CMK-1_Pd	350	—	—	—	5	—
CMK-3_Pd	350	—	—	—	5	—
CMK-1_N_Pd	350	—	—	—	5	—
CMK-3_N_Pd	350	—	—	—	5	—

Синтез мезопористых углеродных материалов СМК осуществлялся темплатным методом. Мезопористые силикаты, синтезированные представленными методами: MCM-48 [105] и SBA-15 [106] соответственно, использовали в качестве темплатов для получения СМК-1 и СМК-3. Для получения мезопористых углей синтезированные образцы силикатных материалов дважды пропитывали водным раствором сахарозы, содержащим серную кислоту, аналогично методике, описанной в [107]. Карбонизацию завершали пиролизом с нагревом до 600°C в атмосфере азота. Полученный углерод-силикатный композит обрабатывали раствором HF при температуре 50°C в течение 3 часов для удаления силикатного темплата. Затем материал фильтровали, промывали этанолом и сушили при 120°C. Полученные углеродные материалы обозначали по международной номенклатуре на основе MCM-48 - СМК-1, SBA-15 - СМК-3.

При приготовлении образцов, допированных N, использовалась методика, описанная в [108]. 30 мг углерода диспергировали в 10 мл деионизированной воды с обработкой ультразвуком в течение 10 минут. Затем 300 мкл анилина и 1500 мкл водного раствора HCl (2 M) смешивали при комнатной температуре, полученную смесь добавляли к дисперсному раствору с углем и перемешивали ультразвуком в течение 5 мин. К полученной смеси добавляли 1350 мг FeCl₃·6H₂O (мольное соотношение анилина к FeCl₃ 2:3), что инициировало окислительную полимеризацию *in situ*. Смесь выдерживали на бане со льдом в течение 24 ч при перемешивании. Полученный композит представлял собой темно-зеленый осадок, который отделяли центрифугированием и промывали 3 раза деионизированной водой и этанолом. Затем образцы высушивали в вакууме при 60°C и нагревали в атмосфере азота при 900°C со скоростью нагрева 5°C мин⁻¹ в течение 2 ч. Полученные композиты получили обозначения СМК-1_N и СМК-3_N соответственно.

Для приготовления палладийсодержащих катализаторов активный компонент (~ 5 мас. %) наносили на N-допированные и недопированные

углеродные носители методом однократной пропитки по начальной влажности. В качестве прекурсора использовали хлорид палладия PdCl_2 . Пропитанные образцы выдерживали сутки при комнатной температуре, затем сушили при 60°C в течение 6 ч и прокаливали при 200°C на воздухе в течение 1 ч. Восстановление катализаторов проводили в токе водорода при 350°C в течение 2 часов. Полученные композиты получили обозначения СМК-1_N_Pd, СМК-3_N_Pd, СМК-1_Pd, СМК-3_Pd.

2.4. Методика физико-химического исследования свойств синтезированных материалов

Текстурные характеристики полученных материалов определяли на адсорбционном порозиметре Quantochrome Autosorb-1 методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Для определения удельной поверхности использовали модель Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ). Общий объем пор и распределение пор по размерам рассчитывали по кривой десорбции с использованием модели Барретта-Джойнера-Халенды (ВЖН) и метода теории функционала плотности (DFT).

Качественный анализ проводили методом рентгенофлуоресцентного (РФЛА) анализа на приборе БРА-18.

Термогравиметрические анализы проводили на приборе STA 449 F3 Jupiter (NETZSCH) в интервале температур от 35 до 800°C при скорости нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ в токе воздуха со скоростью потока 200 мл/мин.

КР-анализ был выполнен в режиме обратного рассеяния на микро-рамановском спектрометре Renishaw InVia, оборудованном детектором с зарядовой связью (ПЗС), аргоновым лазером ($\lambda = 532$ нм) и решеткой 1800 штрихов/мм со спектральным разрешением 1 см^{-1} . Источник возбуждения фокусировался в пятно размером 2 мкм с мощностью лазера от 1 до 5 мВт.

Морфологию синтезированных образцов исследовали методом СЭМ на сканирующем электронном микроскопе CarlZeiss Supra 25.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на рентгеновском порошковом дифрактометре Aeris с источником Cu K α ; скорость шага составляла 0,033 градуса в секунду.

РФЭС исследования проводились на спектрометре OMICRON ESCA+ (Германия) с алюминиевым анодом, снабженным монохроматическим источником рентгеновского излучения XM1000 (AlK α 1486.6 эВ и мощностью 252 Вт). Для устранения локального заряда на анализируемой поверхности использовали нейтрализатор заряда CN-10 с током эмиссии 2 мкА и энергией пучка 1 эВ. В качестве анализатора-детектора использовался Argus. Энергия пропускания анализатора составляла 20 эВ с шагом развертки по шкале энергий связи 0,1 эВ. Флуктуация максимумов составляла 0,2 эВ. Спектрометр калибровали по линии Au4f 7/2 при 84.1 эВ. Давление в камере анализатора не превышало 10⁻⁹ мбар. Все спектры накапливались не менее трех раз. Вычитание фона осуществляли методом Ширли [109].

Термопрограммированное восстановление катализаторов проводили на приборе TPDRO 1100 с использованием детектора по теплопроводности. Процесс восстановления проводили в смеси 5% объема водорода в азоте при следующих параметрах: объемная скорость потока 50 мл/мин, интервал температур от комнатной до 1100 °С, скорость нагрева 10 °С/мин. Непосредственно перед анализом образцы сушили в атмосфере аргона.

2.5. Методика исследования электрохимических свойств синтезированных материалов

Приготовление каталитических чернил

Точную навеску катализаторов (0,02 г) растворяли в 10 мл этанола, добавляли 200 мкл раствора Nafion и проводили ультразвуковую обработку в течение 2 часов. Затем на поверхность дискового электрода (площадь поверхности 0,071 см²) наносили каталитическую краску с расчетной нагрузкой 80 мкг/см² и сушили на воздухе в течение 8 часов при температуре 90°С.

Электрохимический эксперимент

Процесс электрохимического восстановления кислорода из щелочного электролита (0,1 н раствор КОН) исследовали потенциометрическим методом на приборе CORRTesT в режимах линейной и циклической вольтамперометрии (ЛВА и ЦВА). Использовалась трехэлектродная ячейка с вращающимся дисковым электродом. В качестве рабочего электрода использовали дисковый стеклоуглеродный электрод с рабочей поверхностью 0,071 см². В качестве вспомогательного электрода использовался платиновый электрод с большой поверхностью; в качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный либо оксидно-ртутный электрод. Линейную вольтамперометрию проводили в насыщенном кислородом растворе КОН в диапазоне потенциалов от -0,8 до 0,2 В и скорости развертки потенциала 5 мВ/с. ЛВА снимали при разных скоростях вращения дискового электрода - от 500 до 2500 об/мин.

Для сравнения активности катализаторов использовали уравнение Кутецкого-Левича [110]:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d} = \frac{1}{nFkC_{O_2}} + \frac{1}{0,62nFD_{O_2}^{2/3} \nu^{-1/6} C_{O_2} \omega^{1/2}}$$

где j – измеренная плотность тока, j_k и j_d — кинетическая и диффузионно-лимитированная плотности тока соответственно, k — электрохимическая константа скорости восстановления O_2 , D_{O_2} — коэффициент диффузии кислорода ($1,9 \cdot 10^{-5}$ см²/с), C_{O_2} - концентрация кислорода в объеме ($1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л), ν - кинематическая вязкость раствора ($0,01$ см²/с), ω - скорость вращения электрода, n - скорость вращения число электронов, перенесенных на одну молекулу O_2 .

Электроды для испытания в составе мембранно-электродного блока (МЭБ) формировали путем напыления на газодиффузионный слой (ГДС) Sigracet 39 ВВ суспензии иономера (раствор иономера FAA (в Br-форме) в N-метилпирролидоне (FuMA-Tech Inc., 10 масс. %)) и катализаторов с добавлением водного раствора изопропанола. Соотношение масс иономера и углеродного носителя составляло 1/1. На аноде использовали катализатор 10% PtNi/УНТ. Перед испытаниями мембрану (Fumasep FAS-50) и электроды выдерживали в растворе 1М КОН в течение 3-4 ч. После этого мембрану

зжимали между электродами в ячейке для испытаний ТЭ с площадью активной поверхности 5 см². Сформированный МЭБ герметизировали с помощью тефлоновых прокладок. При испытаниях в катодное пространство ячейки подавали кислород, а в анодное – водород (квалификация газов «х.ч.»). Относительная влажность газов составляла ~ 100 %, температура ячейки соответствовала максимально допустимой температуре функционирования электролитов FAA (40°C). При испытаниях МЭБ регистрировали квазистационарные вольтамперные кривые (скорость развертки напряжения 5-10 мВ/с) от значения напряжения разомкнутой цепи до 0.1 В. На основании полученных вольтамперных кривых рассчитывали плотность мощности ТЭ (P) по уравнению:

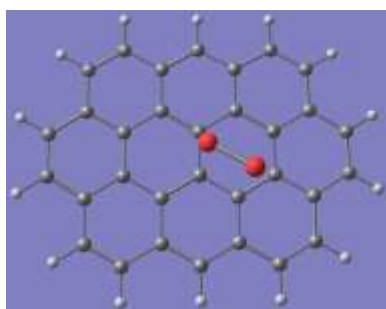
$$P = Ui,$$

где U и i – текущие значение напряжения и плотности тока, соответственно.

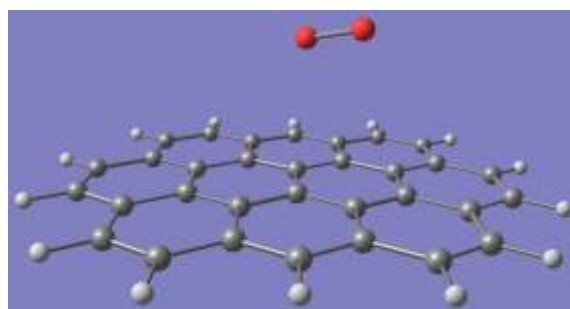
Глава 3. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

В результате проведения квантово-химического моделирования структур катализаторов и интермедиатов были получены структуры с наименьшей энергией. В результате расчётов были получены энергетические профили исследуемой электрохимической реакции восстановления кислорода как в свободном виде, так и на исследуемых модельных углеродных материалах [111, 112].

В случае графена строгой локализации реагентов и интермедиатов не наблюдалось (Рисунок 9).



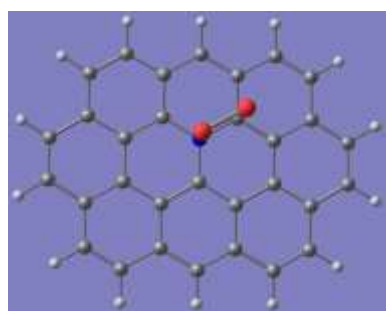
а



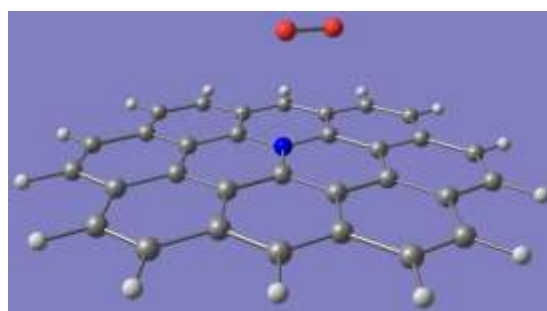
б

Рисунок 9 – Структура графена с адсорбированным кислородом

Для графена, допированного азотом, атом азота хоть и являлся адсорбционным центром (Рисунок 10), он не оказывал существенного влияния на активность катализатора (Рисунок 11).



а



б

Рисунок 10 – Структура графена, допированного азотом, с адсорбированным кислородом

Возможно, такое расхождение с опубликованными работами [113, 114], демонстрирующими успешное каталитическое применение графена, допированного азотом, можно объяснить расположением азота в толще графена, а не на краевой поверхности. Низкая каталитическая активность такого активного центра (графитовый азот базального типа) была подтверждена другими исследователями [91].

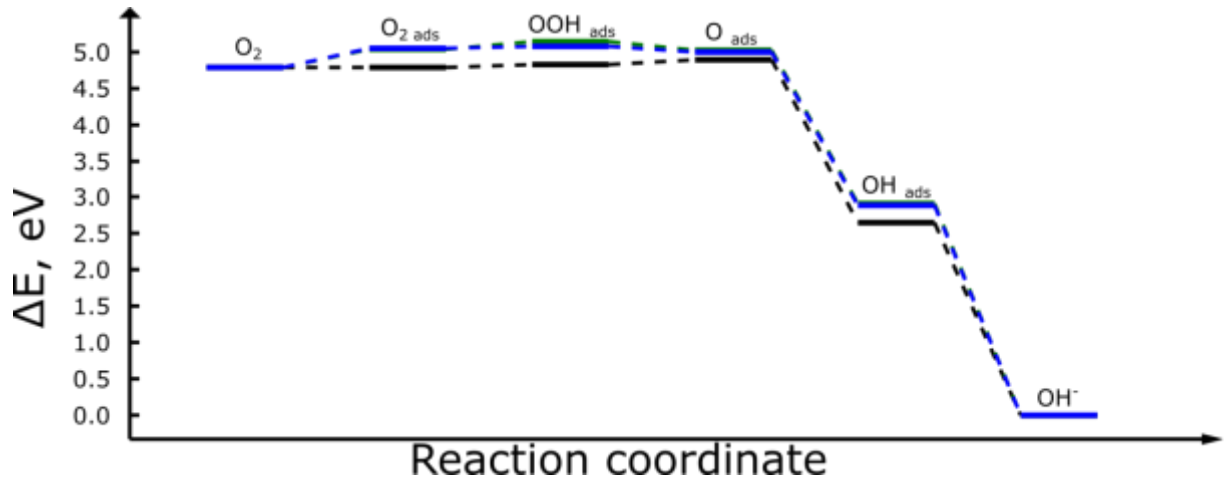
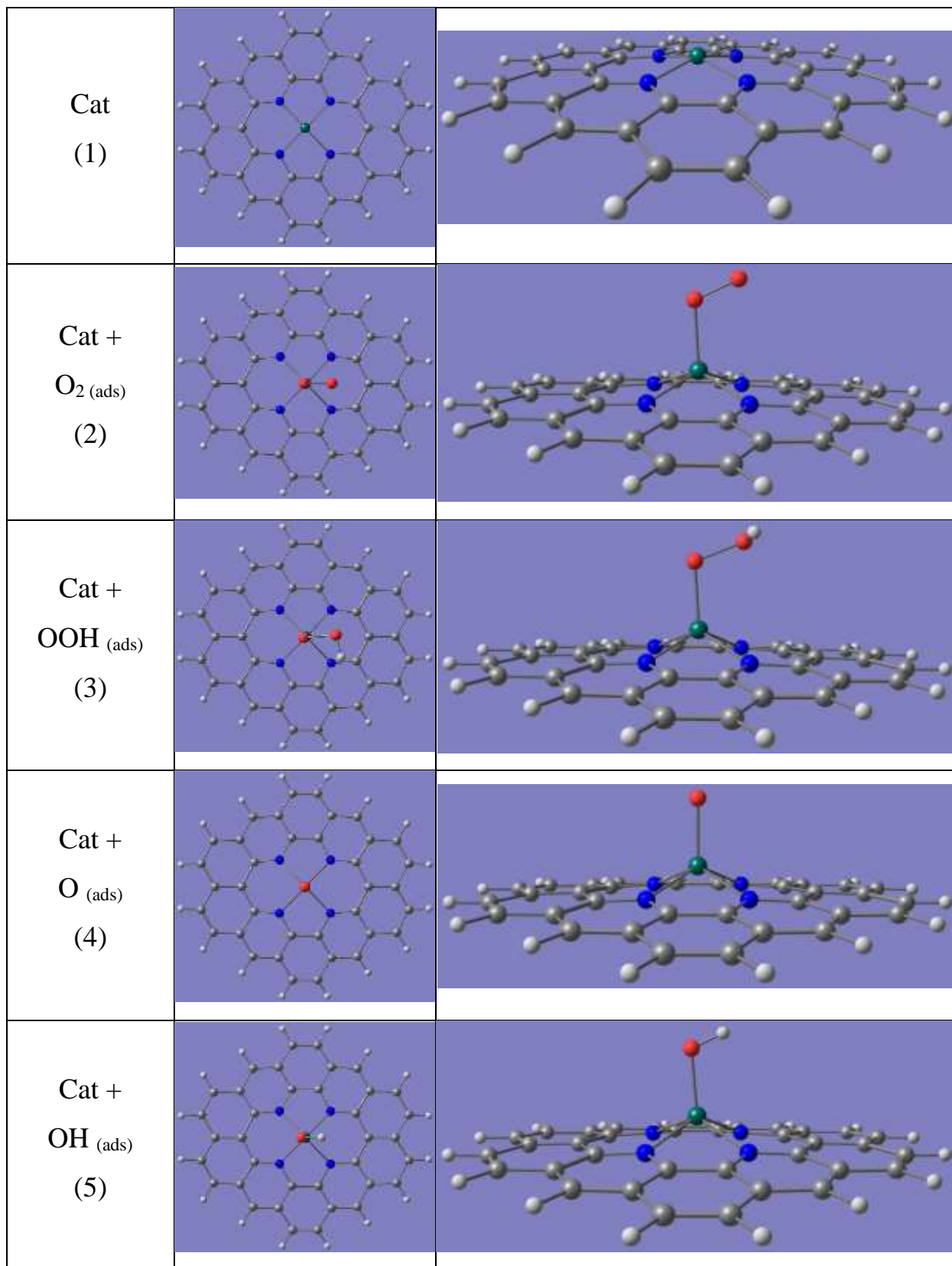


Рисунок 11 – Профиль свободной энергии ORR в свободной форме (черный), на графене (зеленый) и графене, допированном одним атомом азота (синий).

Рассматривая оптимизированные структуры интермедиатов, моделирующих каталитический процесс на катализаторах порфиринового типа (Таблица 2), можно сделать вывод, что адсорбция кислорода является локализованной, поэтому активным центром катализатора является атом металла, внедренный в структуру углерода.

Таблица 2 – Модель реакции восстановления кислорода на ZnN_4 .

При анализе энергетических свойств металлсодержащих катализаторов были обнаружены два «аномальных» катализатора.

При анализе термодинамики элементарных реакций на катализаторе, содержащем кобальт, был обнаружен эффект реактивности с двумя состояниями (two-state reactivity) [104], при котором минимум наблюдался попеременно в низкоспиновом и высокоспиновом состояниях (в дублетном и квартетном состояниях соответственно) (Рисунок 12). Так, при адсорбции радикалов ООН и ОН меньшая энергия системы наблюдается в квартетном состоянии, а на остальных стадиях более низкое по энергии дублетное состояние. Следовательно, этот эффект облегчает протекание реакции из-за меньшего перенапряжения на электродах, что может повысить эффективность катализатора.

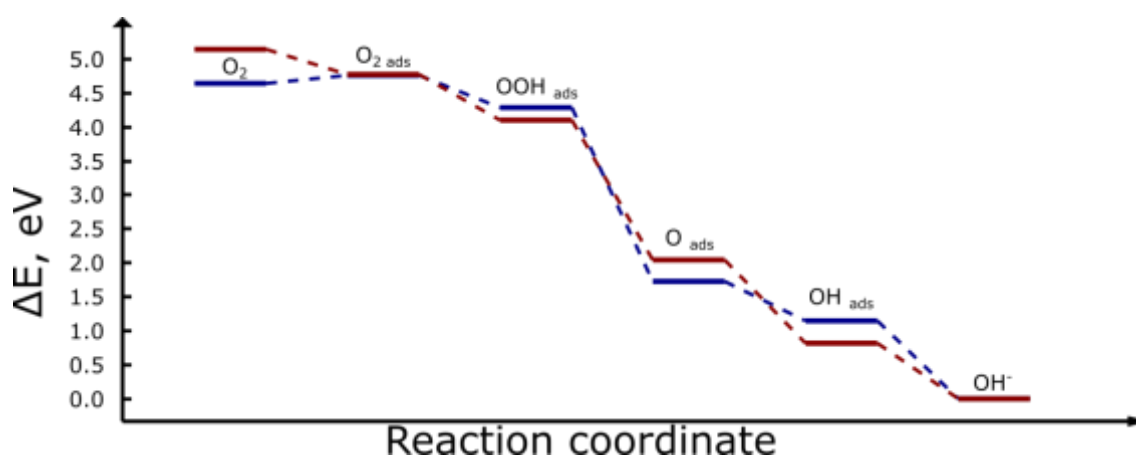


Рисунок 12 – Профиль свободной энергии ORR на активном центре с кобальтом в низкоспиновом дублете (темно-синий) и высокоспиновом квартете (темно-красный).

Суммарный профиль состояний с минимальной энергией взят для сравнения с другими катализаторами, а именно квартет для адсорбированных ООН и ОН и дублет для остальных. Конечно, механизм и кинетика двухуровневой реактивности будут зависеть от структуры и спин-орбитальной связи соответствующих точек с минимальной энергией на дублетно-квартетном шве пересечения [115, 116], но их подробный анализ выходит за рамки настоящей работы.

Второй катализатор, отличающийся от других – CrN_4 . Энергетический профиль ORR на хромсодержащем катализаторе (Рисунок 13) характеризуется наличием минимума, который соответствует адсорбированному гидроксо-радикалу. Можно сделать вывод, что такой материал будет самопроизвольно окисляться до формы $\text{Cr}(\text{OH})\text{N}_4$, что подтверждается наличием таких свойств у фталоцианина хрома [117].

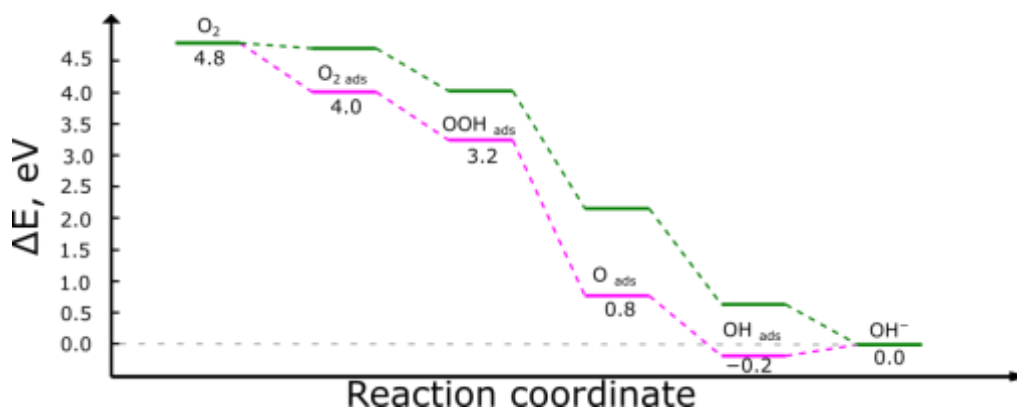


Рисунок 13 – Профиль свободной энергии ORR на CrN_4 (фуксия) и $\text{Cr}(\text{OH})\text{N}_4$ (темно-зеленый).

Таким образом, гидроксоформа $\text{Cr}(\text{OH})\text{N}_4$ была выбрана в качестве активного центра хромсодержащего катализатора, который проявляет каталитические свойства. Пример комплекса катализатора и промежуточного продукта показан на Рисунке 14.

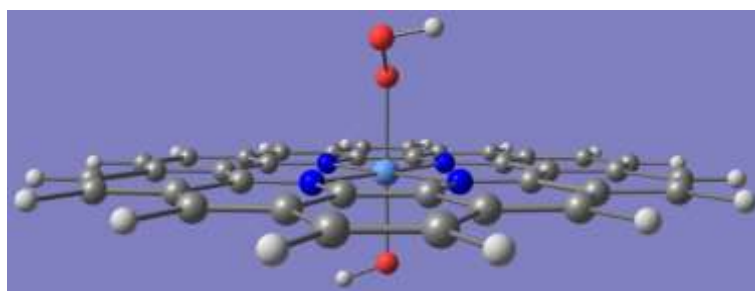


Рисунок 14 – Структура $\text{Cr}(\text{OH})\text{N}_4 + \text{OOH}_{(\text{ads})}$.

Анализируя профили реакции на катализаторах, можно было заметить постепенное снижение энергии, что свидетельствует о возможности протекания реакции по выбранному механизму (Рисунок 15).

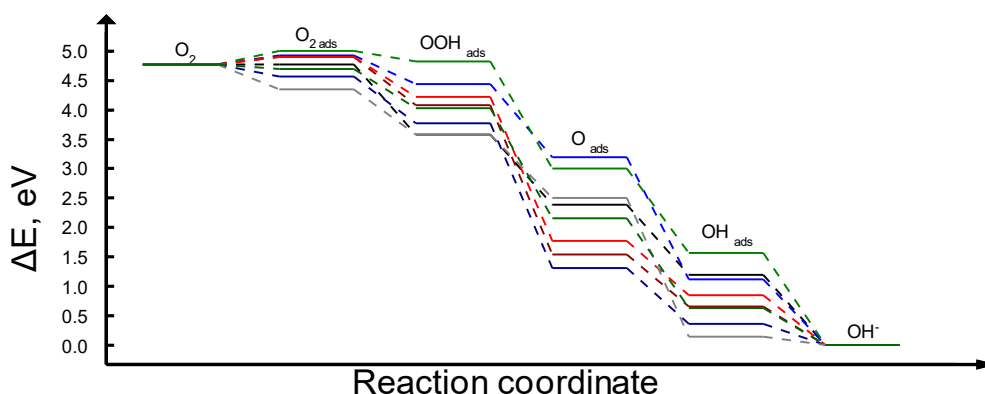


Рисунок 15 – Профиль свободной энергии ORR на исследуемых системах: CoN_4 - красный; CuN_4 - синий; NiN_4 - зеленый; MnN_4 - темно-синий; ZnN_4 - серый; Cr(OH)N_4 - темно-зеленый, FeN_4 – темно-красный. Идеальный катализатор - черный.

Согласно расчетам, представленным в таблице 3, ZnN_4 демонстрирует самое высокое сродство к кислороду. Более того, для катализаторов CoN_4 , CuN_4 и NiN_4 наблюдается увеличение энергии системы. Это говорит о том, что на этих катализаторах энергия тратится на адсорбцию, а не высвобождается, что согласуется с результатами работы [97].

Таблица 3 – Энергии адсорбции молекулярного кислорода.

Катализатор	CuN_4	NiN_4	FeN_4	MnN_4	CoN_4	ZnN_4	Cr(OH)N_4
G_{ads} , эВ	0,15	0,23	0,12	-0,21	0,12	-0,43	-0,08
$d_{\text{Me-O}}$, Å	2,17	1,94	2,11	1,87	2,07	1,99	2,01
$d_{\text{O-O}}$, Å	1,31	1,32	1,30	1,32	1,33	1,34	1,32

Наибольшее удлинение связи O-O при адсорбции молекулы кислорода происходило на CoN_4 и ZnN_4 .

Рассматривая адсорбцию на отдельных стадиях (табл. 4), легко заметить, что адсорбция OOH характеризуется относительно низкой энергией; атом кислорода и гидроксо-радикал проявляют наибольшее сродство к катализатору. Низкая энергия адсорбции пероксидного радикала может

привести к увеличению вероятности протекания процесса по нежелательному 2-электронному механизму.

Таблица 4 – Относительные энергии адсорбционных промежуточных продуктов.

Катализатор	CuN ₄	NiN ₄	FeN ₄	MnN ₄	CoN ₄	ZnN ₄	Cr(OH)N ₄
G _{ads} OOH, эВ	-0,37	0,01	-0,74	-1,04	-0,60	-1,24	-0,79
G _{ads} O, эВ	-1,52	-1,89	-3,36	-3,58	-3,12	-2,39	-2,74
G _{ads} OH, эВ	-1,53	-1,09	-2,00	-2,30	-1,81	-2,52	-2,02

Однако одна или несколько сильных адсорбций промежуточных продуктов могут нанести ущерб процессу ORR. Чрезмерно сильная энергия адсорбции означает, что выделение свободной энергии на этой стадии огромно, что может привести к малому выделению свободной энергии на других стадиях, так как общее изменение свободной энергии системы фиксировано. Энергии каждой из ступеней и перенапряжения приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Высвобождение свободной энергии на элементарных стадиях реакции ORR (эВ).

Катализатор	CuN ₄	NiN ₄	FeN ₄	MnN ₄	CoN ₄	ZnN ₄	Cr(OH)N ₄
O ₂ →OOH	0,48	0,18	0,82	0,80	0,68	0,77	0,67
OOH→O	1,08	1,83	2,55	2,47	2,45	1,08	1,88
O→OH	2,26	1,44	0,88	0,96	0,93	2,37	1,52
OH→OH ⁻	1,12	1,57	0,66	0,36	0,85	0,14	0,63
Перенапряжение, В	0,72	1,02	0,54	0,84	0,52	1,06	0,56

Эффективность процесса определяется стадией с наименьшим выделением энергии, определяющей перенапряжение на катализаторе, который рассчитывается по формуле 5. Чем ниже перенапряжения, тем ближе свойства катализатора к идеальным. Катализаторы, содержащие кобальт и

хром, характеризуются самым низким перенапряжением (Рисунок 16). ZnN_4 и MnN_4 , которые показали самое высокое сродство к адсорбатам, оказались неэффективными из-за низкого выделения энергии на конечной стадии ORR.

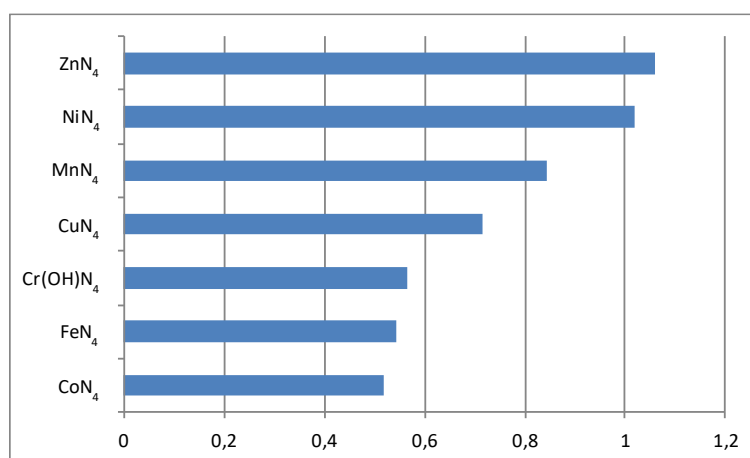


Рисунок 16 – Перенапряжение на материалах.

Энергетический профиль ORR, с учетом внешнего напряжения ($U = 1,20$ В), сильно меняется при изменении металла в структуре катализатора (Рисунок 17). Катализаторы, включающие кобальт и хром, наиболее близки к идеальной линии "нулевой точки".

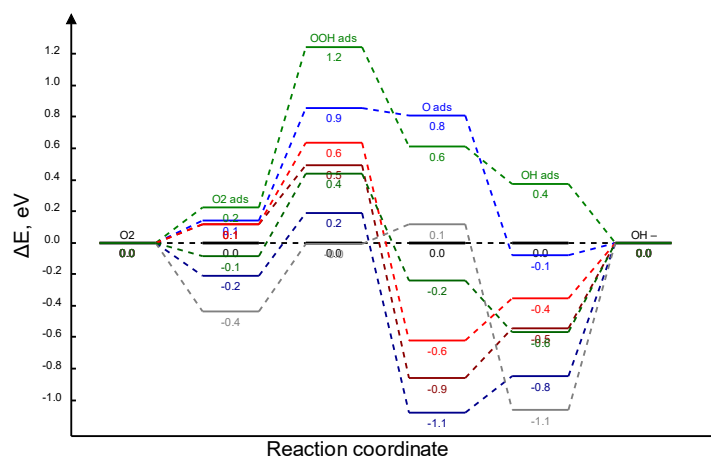


Рисунок 17 – Профиль свободной энергии ORR на исследуемых материалах при напряжении 1,20 В. CoN_4 - красный; CuN_4 - синий; NiN_4 - зеленый; MnN_4 - темно-синий; ZnN_4 - серый; $Cr(OH)N_4$ - темно-зеленый, FeN_4 - темно-красный. Идеальный катализатор - черный.

Отдельно стоит отметить, что кобальтсодержащие материалы часто являются предметом практических исследований [98, 99].

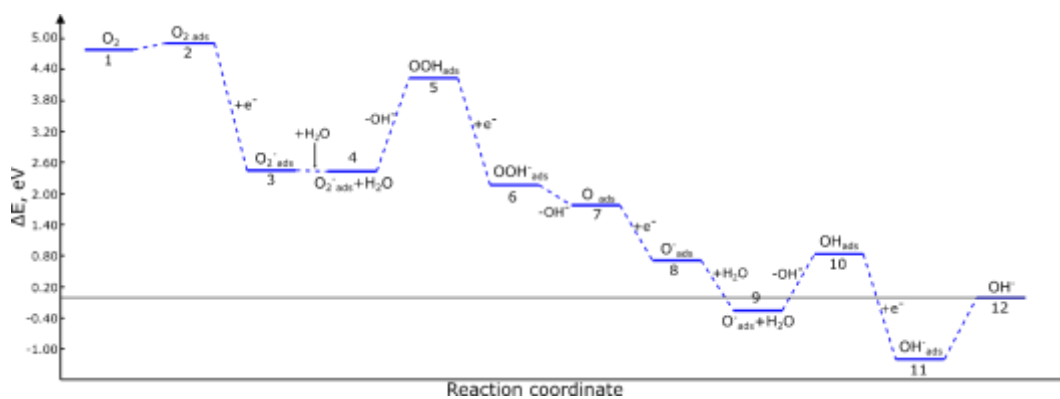


Рисунок 18 – Профиль свободной энергии ORR при моделировании более полного механизма для Co-содержащей системы. На графике свободные энергии спиновых состояний с наименьшей энергией: высокоспиновых (квартет) для 5 и 10 и низкоспиновых (дублет) для всех остальных структур.

Была предпринята попытка расширить механизм реакции (Рисунок 18), включив стадии зарядки ($2 \rightarrow 3$, $5 \rightarrow 6$, $7 \rightarrow 8$, $10 \rightarrow 11$) и ассоциации с водой ($3 \rightarrow 4$, $8 \rightarrow 9$). Исходный механизм соответствует переходам $1 \rightarrow 2 \rightarrow 5 \rightarrow 7 \rightarrow 10 \rightarrow 12$. Здесь стадия ассоциации моделировалась добавлением в модель одной молекулы воды. Для имитации стадии зарядки заряд системы был изменен на -1. Энергия отдельного электрона была принята равной нулю, так как предполагалось, что электроны исходят из катода, а не из раствора, и что графен является проводником и может передавать заряд без значительных затрат энергии. На рис. 18 показан профиль реакции для Co-содержащего катализатора. Как было показано выше, для кобальта возможно изменение спинового состояния; поэтому были рассчитаны как низкоспиновые (дублетные), так и высокоспиновые (квартетные) состояния для интермедиатов. На графике показаны состояния с наименьшей энергией: высокоспиновые для 5 и 10 и низкоспиновые для всех остальных. При моделировании реакции по расширенному механизму наблюдается сильное влияние заряда системы на ее энергию. Отрицательный заряд системы приводит к снижению ее энергии, что, в частности, может облегчить процесс адсорбции кислорода на катализаторе. Наличие такого заряда решает проблему отрицательной энергии адсорбции кислорода на катализаторе.

Однако в этом механизме энергетические барьеры возникают в элементарных реакциях $O_{2\text{ ads}}^- + H_2O \rightarrow OOH_{\text{ ads}} + OH^-$ (4→5), $O_{\text{ ads}}^- + H_2O \rightarrow OH_{\text{ ads}} + OH^-$ (9→10) и $OH_{\text{ ads}}^- \rightarrow OH^-$ (11→12). Эти барьеры вполне объяснимы и соответствуют разрыву связи Н-О и десорбции гидроксид-иона соответственно. С другой стороны, можно предположить, что величина барьера может быть снижена, если процессы зарядки происходят с частичными зарядами или параллельно с другими химическими процессами.

Выводы по третьей главе:

Было выявлено, что графен, допированный азотом и металлами, может проявлять высокие каталитические характеристики в реакции электрохимического восстановления кислорода, а использование различных металлов в качестве допантов позволяет подобрать оптимальный состав катализатора. Квантово-химические расчеты показали, что материалы, содержащие кобальт, железо и хром, выделяются по свойствам на фоне других исследованных металлов, что делает их предпочтительными кандидатами для практического изучения катализаторов электрохимического восстановления кислорода. Полученные данные коррелируют с результатами других исследований, в частности, о превосходных свойствах кобальтсодержащих материалов, характеризующихся низким перенапряжением (~0,5 В). Описанные катализаторы проявляют каталитические свойства, сравнимые с платиной. Кроме того, на катализаторе, содержащем кобальт, обнаружен эффект двухуровневой реакционной способности, влияющий на термодинамику процесса. Кроме того, предложен иной механизм реакции, объясняющий ряд эффектов, возникших при моделировании, с дополнительными стадиями по отношению к классическому механизму.

Для проверки корректности расчётов для дальнейшей экспериментальной работы были выбраны фталоцианины кобальта, меди и никеля.

Глава 4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ НОСИТЕЛЕЙ, ДОПИРОВАННЫХ ФТАЛОЦИАНИНАМИ КОБАЛЬТА, МЕДИ И НИКЕЛЯ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПАЛЛАДИЕМ

Для исследования влияния носителя на свойства катализатора были исследованы каталитические материалы на основе MWCNT, GO и UDD, модифицированные палладием и допированные фталоцианинами кобальта, меди и никеля [118].

Текстурные характеристики синтезированных катализаторов исследовали методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Форма изотерм синтезированных катализаторов представлена на Рисунке 19, а текстурные параметры — в Таблице 6.

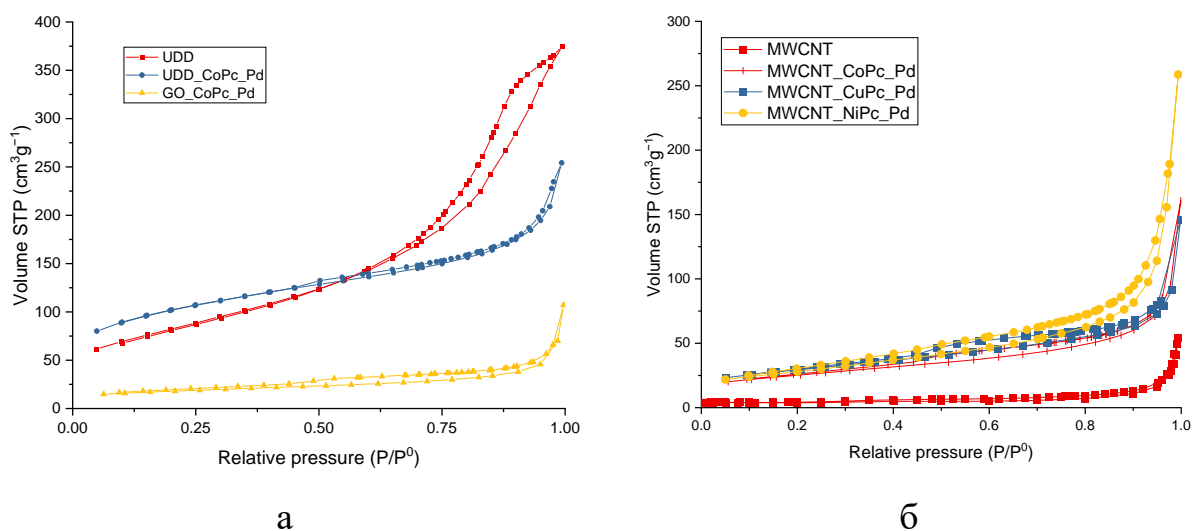


Рисунок 19 – Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота для синтезированных материалов:

а – на основе GO и UDD, б – на основе MWCNT.

Общий объем пор V_p (включая микропоры и мезопоры) оценивали путем преобразования количества газообразного N_2 , адсорбированного при относительном давлении 0,99, в объем жидкости адсорбата (N_2). Объем

микропор V_{micro} определяли с использованием теории функционала плотности (DFT).

Таблица 6 – Текстурные характеристики носителей и синтезированных материалов

Образец	Удельная площадь поверхности, $S_{\text{вст}}$, м ² /г	Объём пор, V_p , см ³ /г	Объём микропор, V_{micro} , см ³ /г	Диаметр пор, D_p , нм
GO	-	-	-	-
GO_CoPc_Pd	60	0,153	0,015	3,7
UDD	296	0,541	0	8,7
UDD_CoPc_Pd	345	0,252	0,106	3,8
MWCNT	15	0,079	0,004	3,4
MWCNT_CoPc_Pd	88	0,231	0,015	3,8
MWCNT_CuPc_Pd	102	0,208	0,018	3,8
MWCNT_NiPc_Pd	100	0,373	0,007	3,8

Изотерма адсорбции-десорбции азота для UDD относится к типу IV по классификации ИЮПАК [119]. Кроме того, на изотерме наблюдалась петля гистерезиса типа H2 при средневысоких давлениях (от 0,45 до 0,95), создаваемых капиллярной конденсацией, которые типичны для мезопористых материалов.

Все остальные изотермы адсорбции-десорбции типичны для мезопористого материала с петлей гистерезиса при высоких парциальных давлениях. Изотерма адсорбции GO не имеет особенностей и не показывает пористую структуру (на рисунке не показана), что согласуется с литературными данными [120].

Для MWCNT низкая величина удельного объема, адсорбированного азота в диапазоне относительных давлений до $P/P^0=0,8$ может указывать на низкую пористость этого материала. Изотерма адсорбции/десорбции в этом случае характеризуется гистерезисом типа H3 с двумя отличительными особенностями: ветвь адсорбции напоминает изотерму типа II, а нижний

предел ветви десорбции находится при P/P^0 , вызванном кавитацией. Площадь поверхности для образца MWCNT, рассчитанная по модели БЭТ [119], минимальна для рассматриваемого ряда материалов и составляет порядок $15 \text{ м}^2/\text{г}$, что свойственно для непористых твердых фаз.

Распределение пор по размерам, полученное из десорбционной ветви изотермы, показывает наличие мезопор диаметром 2–20 нм. Не наблюдалось преобладания какого-либо определенного размера пор.

Согласно анализу БЭТ, общая удельная поверхность катализаторов на MWCNT (MWCNT_CoPc_Pd и MWCNT_CuPc_Pd) составляет $87\text{--}102 \text{ м}^2/\text{г}$, что больше, чем у чистых MWCNT ($14,9 \text{ м}^2/\text{г}$), что может быть связано с разложением углерод-кислородных соединений в процессе синтеза катализатора [121]. Для катализатора на основе UDD наблюдается аналогичная картина (см. Таблицу б).

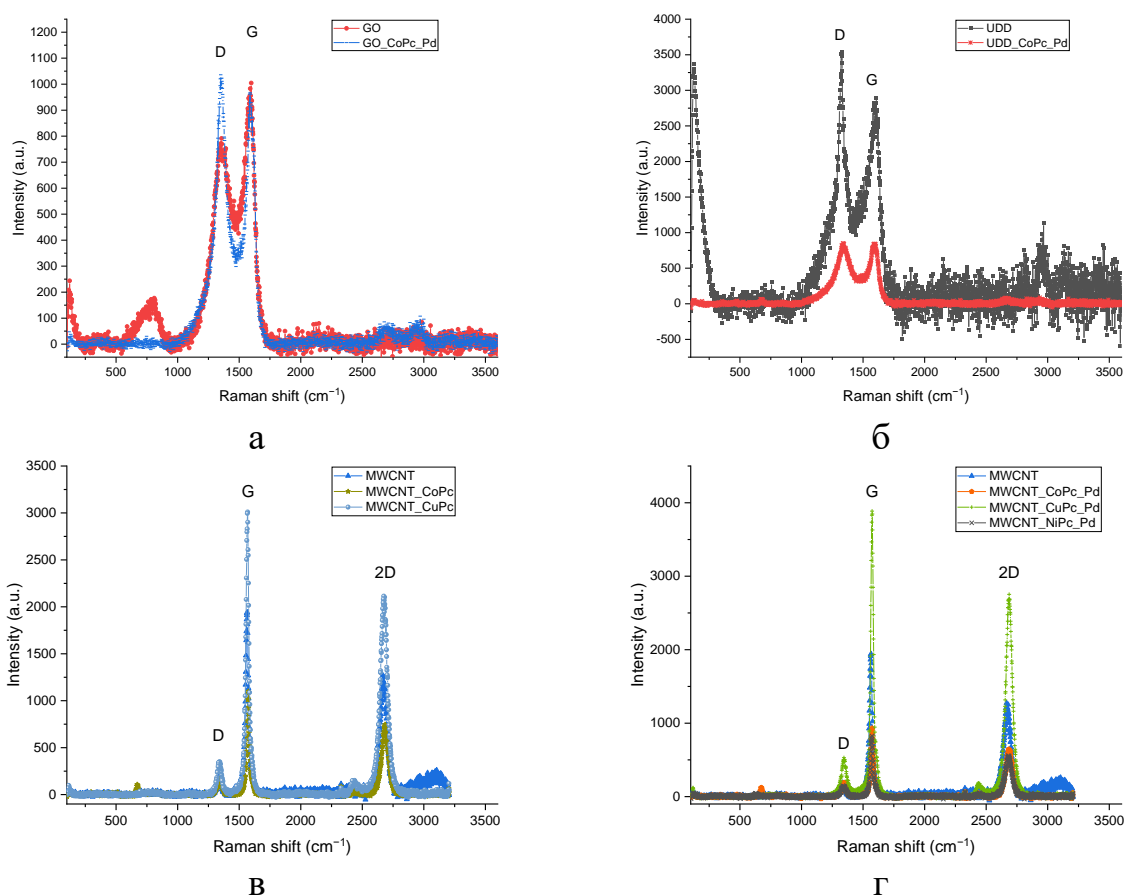


Рисунок 20 – Спектры КР синтезированных материалов и исходных углеродных носителей: а – GO, б – UDD, в – MWCNT, г – MWCNT и Pd.

На спектрах комбинационного рассеяния (КР) (Рисунок 20) всех образцов наблюдаются характерные пики $1330...1360\text{ см}^{-1}$ и $1565...1600\text{ см}^{-1}$. Первый пик «D» соответствует разупорядоченному углероду (1340 [122], 1360 см^{-1} [123]) либо O(Γ) моде алмаза в случае UDD (1333 см^{-1} [122]). Второй пик «G» отвечает E_{2g} моде графита (1584 см^{-1} [122]). На спектрах образцов на основе MWCNT также наблюдается третий пик «2D» – $2660...2710\text{ см}^{-1}$, являющийся обертоном (двойной частотой) пика D (2686 [122]). Изменение пиков D, G и 2D позволяет судить об изменениях в структуре носителя в ходе синтеза. Процесс допирования поверхности углеродных материалов обычно сопровождается образованием дефектов [124]. В Таблице 7 представлены результаты спектрального анализа.

Таблица 7 – Результаты спектров КР синтезированных материалов и исходных углеродных носителей

Образец	$\nu(D),\text{ см}^{-1}$	$\nu(G),\text{ см}^{-1}$	$\nu(2D),\text{ см}^{-1}$	ID	IG	I2D	IG/ID	I2D/IG
GO	1357	1598	—	791	1004	—	1,3	—
GO_CoPc_Pd	1350	1588	—	1036	967	—	0,9	—
UDD	1328	1608	—	3537	2898	—	0,8	—
UDD_CoPc_Pd	1337	1593	—	852	845	—	1,0	—
MWCNT	1336	1565	2666	187	1942	1273	10,4	0,66
MWCNT_CoPc	1343	1577	2690	855	3359	2504	3,9	0,75
MWCNT_CuPc	1338	1568	2674	348	3010	2114	8,6	0,70
MWCNT_CoPc_Pd	1345	1574	2684	425	1792	1436	4,2	0,80
MWCNT_CuPc_Pd	1350	1582	2698	639	2537	2068	4,0	0,82
MWCNT_NiPc_Pd	1336	1572	2678	150	826	559	5,5	0,68

Допирование MWCNT фталоцианинами меди и кобальта с последующей модификацией палладием приводит к значительному уменьшению отношения IG/ID, а также к смещению характеристических полос.

В процессе высокотемпературной обработки MWCNT фталоцианинами металлов интенсивность D-пика также значительно возрастает. Параллельно происходит смещение пика 2D и увеличение отношения I_{2D}/I_G . Все приведенные выше трансформации спектра КР указывают на процесс допирования азотом MWCNT при их высокотемпературной обработке фталоцианинами металлов, а также на образование дефектов и разупорядочение структуры MWCNT [125, 126]. Показано, что высокотемпературная обработка меди фталоцианином без дополнительной модификации палладием не приводит к существенным превращениям MWCNT. Наоборот, обработка кобальта фталоцианином сопровождается серьезными изменениями в структуре MWCNT.

Подобная модификация оксида графена (GO) и ультрадисперсных алмазов (UDD) не приводит к дополнительному образованию реакционных центров, поскольку эти материалы изначально имеют высокую степень разупорядоченности и характеризуются большим количеством дефектов на поверхности. Некоторое упорядочение структуры UDD наблюдается после синтеза и осаждения металлов на его поверхность.

Морфологию образцов изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Фотографии синтезированных образцов представлены на Рисунке 21.

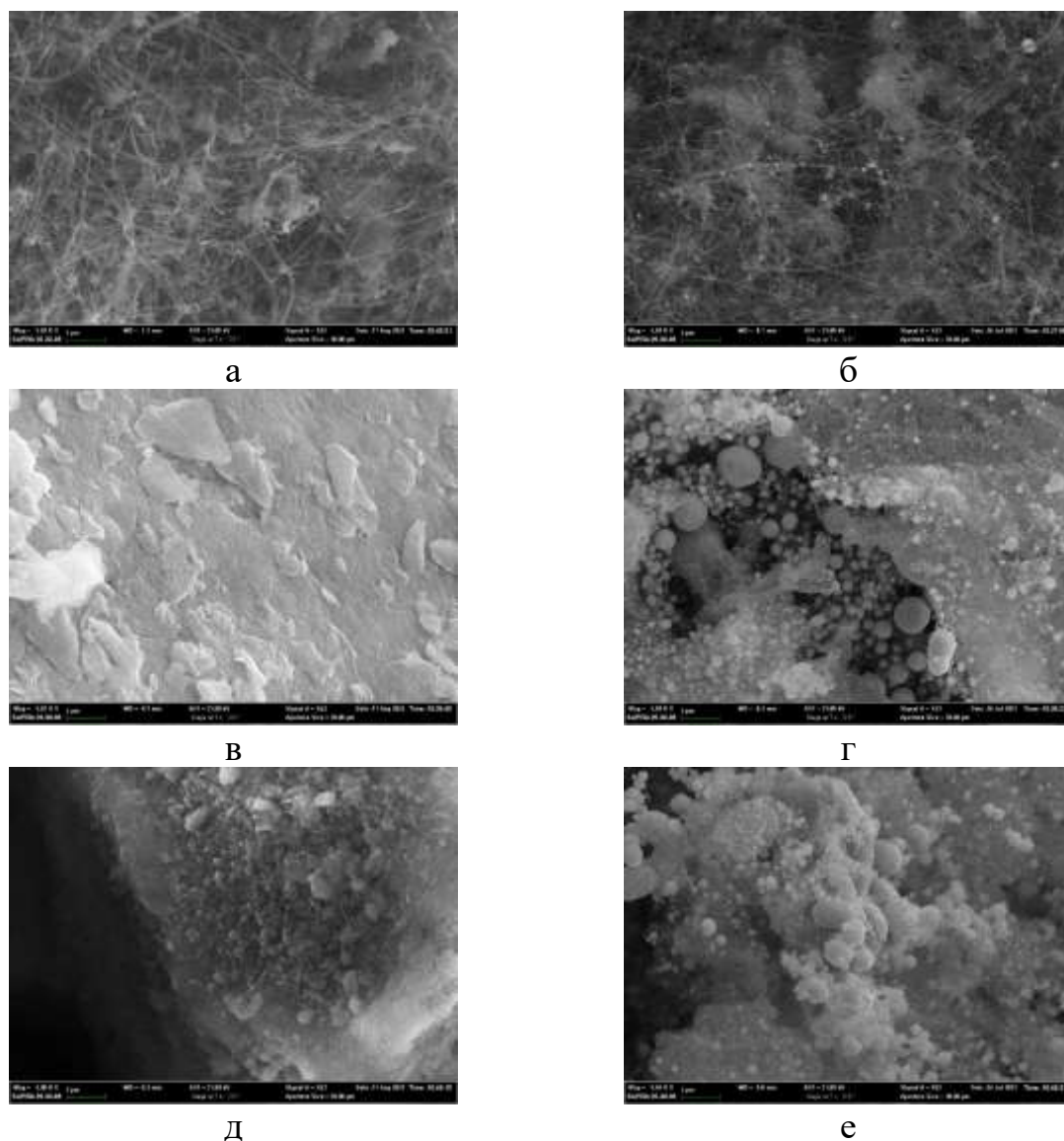
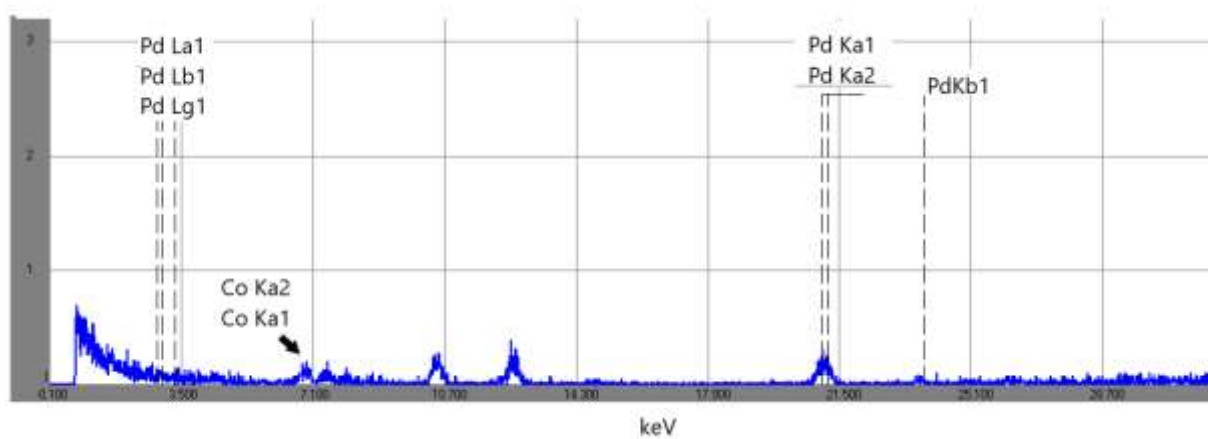


Рисунок 21 – СЭМ-фотографии: а – MWCNT; б – MWCNT_CoPc_Pd;
в – GO; г – GO_CoPc_Pd; д – UDD; е – UDD_CoPc_Pd

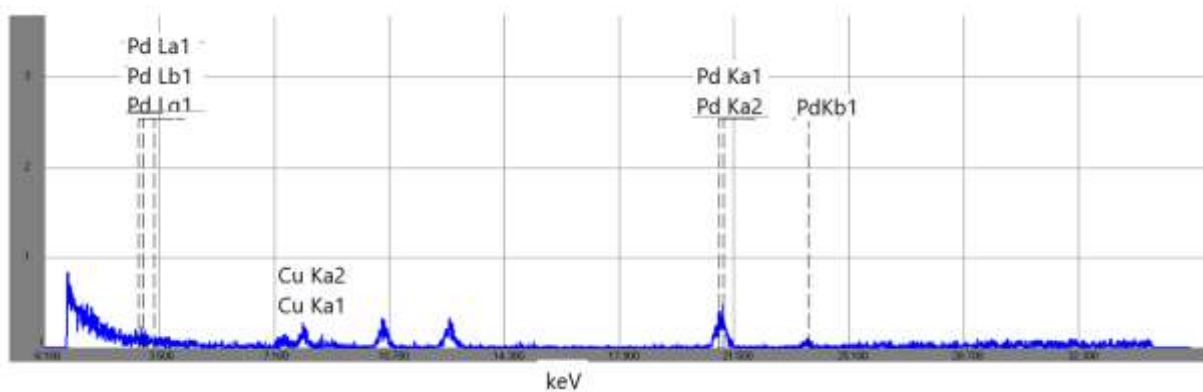
MWCNT имеют структуру переплетающихся нанотрубок, на которых локализованы частицы металла. Видно, что металлические частицы имеют сферическую структуру и равномерно распределены в объеме нанотрубок; средний размер большинства частиц не превышает 100-150 нм. Катализаторы на основе UDD и GO имеют аморфную структуру в виде конгломератов неправильной формы. Металлы на UDD и GO образуют достаточно крупные частицы и неравномерно распределяются по поверхности носителя.

Для качественной идентификации и количественного определения металлов использовали соответственно рентгенофлуоресцентный анализ и

термогравиметрический анализ. На Рисунках 22 и 23 приведены соответствующие диаграммы для некоторых образцов синтезированных катализаторов.



а



б

Рисунок 22 – Спектры РФЛА:

а – MWCNT_CoPc_Pd; б – MWCNT_CuPc_Pd.

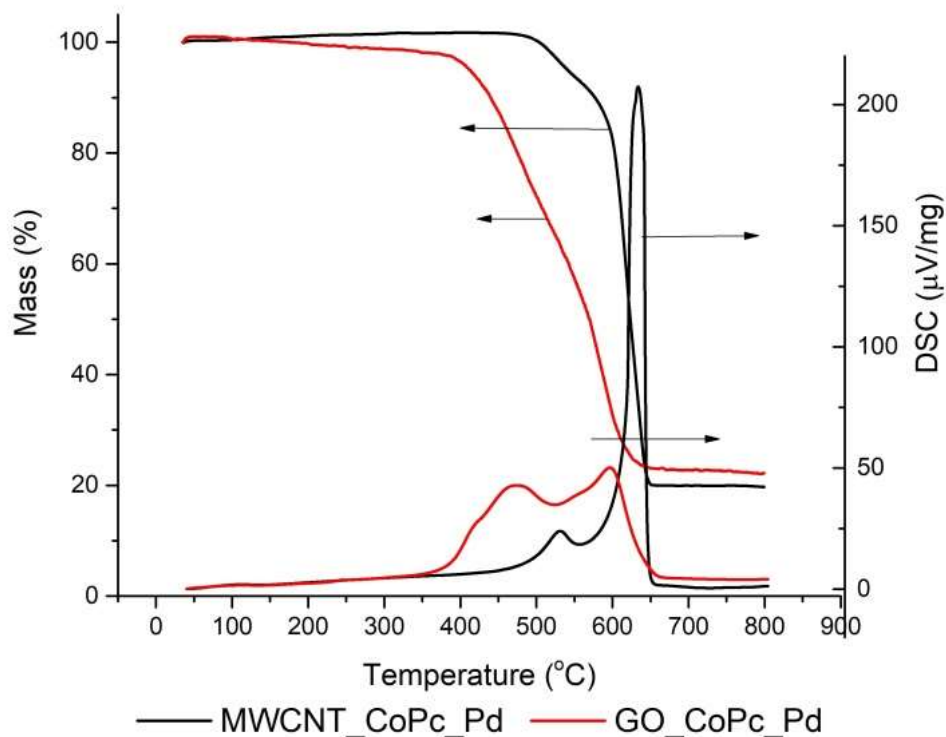


Рисунок 23 – ТГА некоторых синтезированных материалов.

Спектры рентгенофлуоресценции содержат только сигналы, характерные для металлов меди, кобальта и палладия во всех исследованных образцах. Термогравиметрический анализ показывает общее содержание металлов в катализаторах около 20%. Это согласуется с расчетными количествами в процессе синтеза этих катализаторов. Для остальных катализаторов содержание подтверждено гравиметрическим методом после сжигания в кислороде.

Электрохимический эксперимент проводили в режимах линейной и циклической вольтамперометрии. На Рисунке 28 представлены линейные вольтамперограммы синтезированных образцов катализатора, полученные с помощью вращающегося дискового электрода.

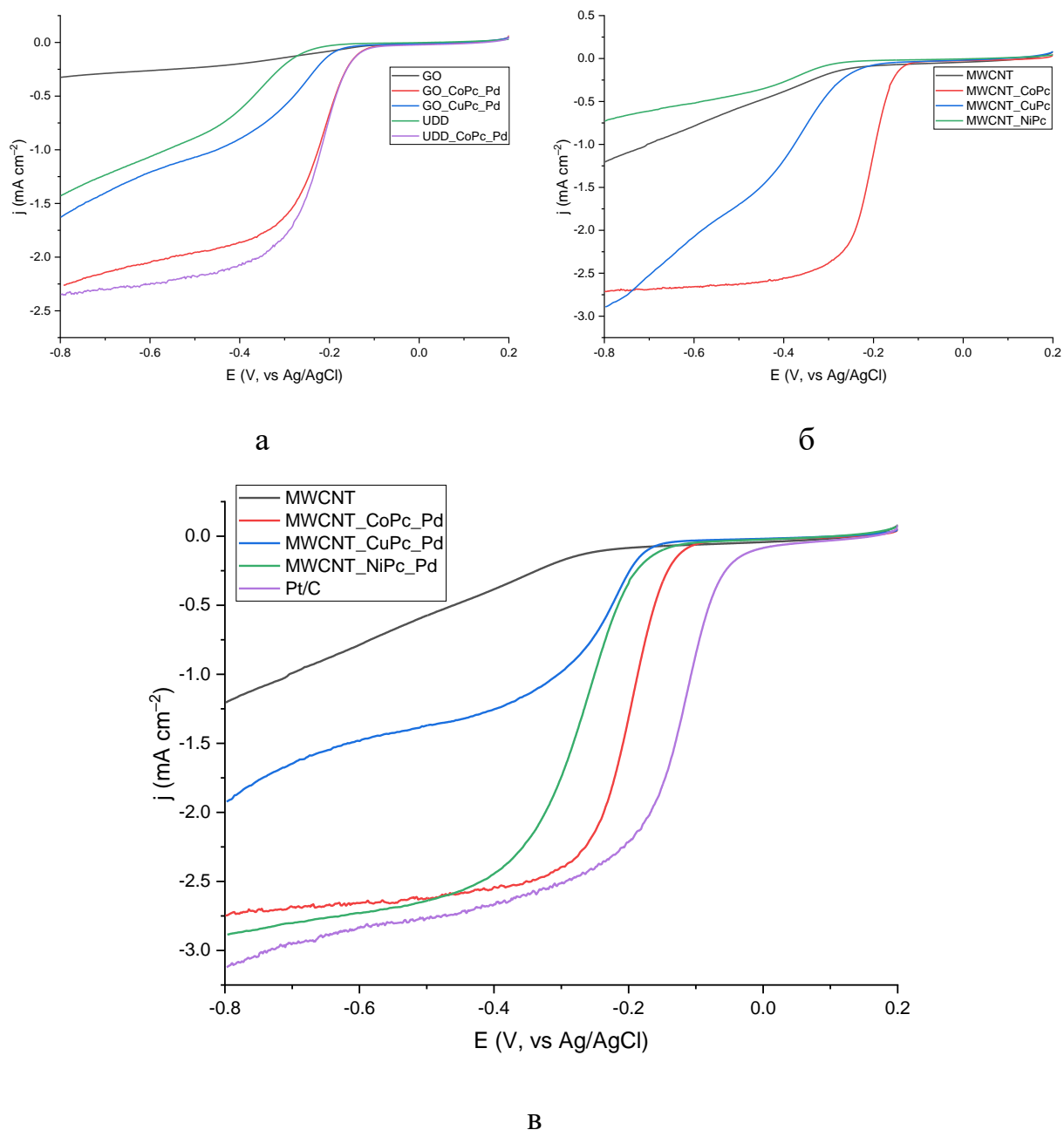


Рисунок 24 – Поляризационные кривые восстановления O_2 на электроде с различными материалами в насыщенном кислородом растворе KOH с концентрацией 0,1 М, скорость вращения электрода 1000 об/мин.

Анализируя рисунок 24 видно, что неметаллические модифицированные углеродные материалы в целом характеризуются низкой эффективностью в реакции электровосстановления кислорода. Оксид графена является наименее активным углеродным носителем. Углеродные нанотрубки и ультрадисперсные алмазы характеризуются двумя ярко выраженными

волнами процесса электровосстановления кислорода. Кроме того, медные катализаторы на всех используемых подложках также характеризуются двумя ярко выраженными волнами на поляризационных кривых и значительно уступают по эффективности кобальтсодержащим катализаторам (Рисунок 27). Две волны на поляризационной кривой могут быть связаны со ступенчатым механизмом электровосстановления кислорода из щелочного электролита [127]. Первая стадия характеризуется двухэлектронным процессом образования ионов HO_2^- с последующим образованием воды. Монометаллические и биметаллические кобальтовые катализаторы на основе MWCNT характеризуются ярко выраженным одним плато на поляризационной кривой и четырехэлектронным механизмом электровосстановления кислорода из щелочного электролита [127]. Кроме того, на основе поляризационных кривых (Таблица 8) рассчитаны некоторые термодинамические и кинетические характеристики реакции электровосстановления кислорода из щелочного электролита.

Таблица 8 – Кинетические и термодинамические параметры ORR на исследуемых материалах в растворе KOH (O_2 -насыщенный, 1000 об/мин).

Катализатор	j_{dif} , мА/см ²	$E_{1/2}$, В	E_{onset} , В ($j = -0,2 / 0,1$ мА)	$E_{1/2}$, В vs RHE
Pt/C	3,12	-0,12	-0,05 / -0,01	0,84
UDD	1,43	-0,37	-0,30 / -0,26	0,59
UDD_CoPc_Pd	2,35	-0,22	-0,15 / -0,13	0,74
GO	0,32	-0,26	-0,40 / -0,23	0,71
GO_CuPc_Pd	1,16	-0,30	-0,22 / -0,19	0,66
GO_CoPc_Pd	2,27	-0,22	-0,16 / -0,13	0,74
MWCNT	1,20	-0,38	-0,31 / -0,23	0,58
MWCNT_CoPc	2,71	-0,19	-0,15 / -0,14	0,77
MWCNT_CuPc	2,89	-0,34	-0,26 / -0,22	0,62
MWCNT_NiPc	0,73	-0,39	-0,37 / -0,32	0,57
MWCNT_CoPc_Pd	2,75	-0,20	-0,14 / -0,12	0,77
MWCNT_CuPc_Pd	1,92	-0,25	-0,19 / -0,17	0,72
MWCNT_NiPc_Pd	2,89	-0,27	-0,18 / -0,15	0,70

Монометаллический катализатор MWCNT_CoPc характеризуется сравнимыми плотностями тока с биметаллическим катализатором MWCNT_CoPc_Pd, но имеет более отрицательный $E_{1/2}$ и более положительный E_{onset} . Медьсодержащий катализатор MWCNT_CuPc характеризуется гораздо более низкими плотностями тока по сравнению с кобальтсодержащим катализатором MWCNT_CoPc. Значения $E_{1/2}$ и E_{onset} для MWCNT_CuPc гораздо более отрицательны, чем для MWCNT_CoPc. Дополнительная модификация медьсодержащего катализатора палладием приводит к смещению значений $E_{1/2}$ и E_{onset} в более положительную область и к повышению эффективности процесса электровосстановления кислорода.

Установлено, что кобальтсодержащие катализаторы имеют более высокие значения диффузионного тока по сравнению с медьсодержащими катализаторами. Катализатор MWCNT_CoPc_Pd характеризуется наибольшей плотностью тока в диффузионной области, а GO_CoPc_Pd — наименьшей. Вероятно, это связано с тем, что металлические частицы на поверхности MWCNT имеют меньший размер, а значит, при одинаковом массовом содержании, имеют большую площадь каталитически активной поверхности. Для оксида графена, для которого характерно большое количество конгломератов и неравномерное распределение металлических частиц по поверхности, число реакционных центров меньше. Это также может быть связано с большей удельной поверхностью катализатора MWCNT_CoPc_Pd по сравнению с GO_CoPc_Pd, что приводит к лучшей адсорбции участников ORR на MWCNT_CoPc_Pd. Биметаллический кобальтовый катализатор на основе UDD характеризуется промежуточным значением плотности тока в диффузионной области. Диффузионные токи для синтезированного катализатора MWCNT_CoPc_Pd и коммерческого платинового катализатора Pt/C практически одинаковы.

Кобальтовые катализаторы характеризуются более положительными значениями начального потенциала E_{onset} и потенциала полувольты $E_{1/2}$ по сравнению с медьсодержащими катализаторами на соответствующих

углеродных носителях. Катализатор MWCNT_CoPc_Pd имеет самые близкие значения E_{onset} и $E_{1/2}$ к коммерческому платиновому катализатору.

На Рисунке 25 представлены зависимости в координатах уравнения Кутецкого-Левича для всех синтезированных катализаторов, полученные по данным восстановления кислорода при различных скоростях вращения дискового электрода в 0,1 М растворе KOH с O_2 -насыщенным.

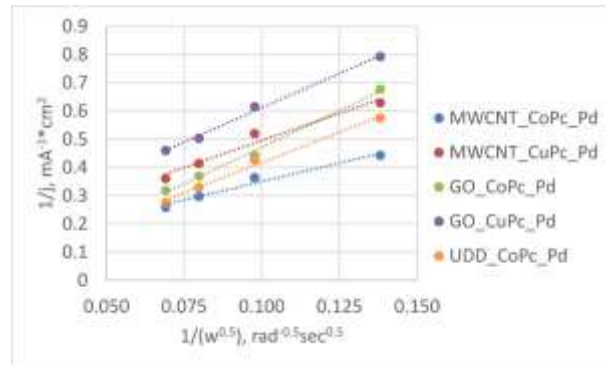


Рисунок 25 – Зависимости в координатах уравнения Коутецкого-Левича при потенциале $-0,8$ В.

Зависимости в координатах Коутецкого-Левича имеют линейный характер с высокими коэффициентами детерминации (не менее 0,97). На основании этих зависимостей рассчитывали количество электронов (n), участвующих в исследуемой электрохимической реакции (Рисунок 26).

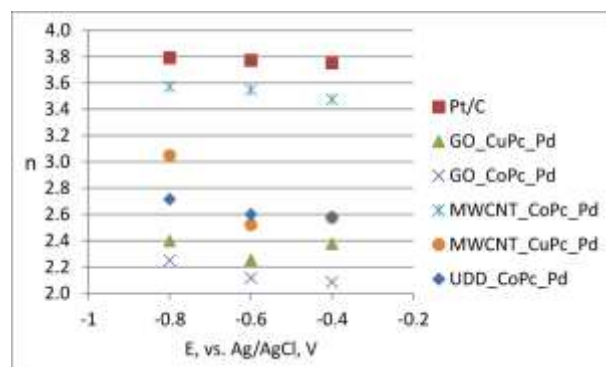


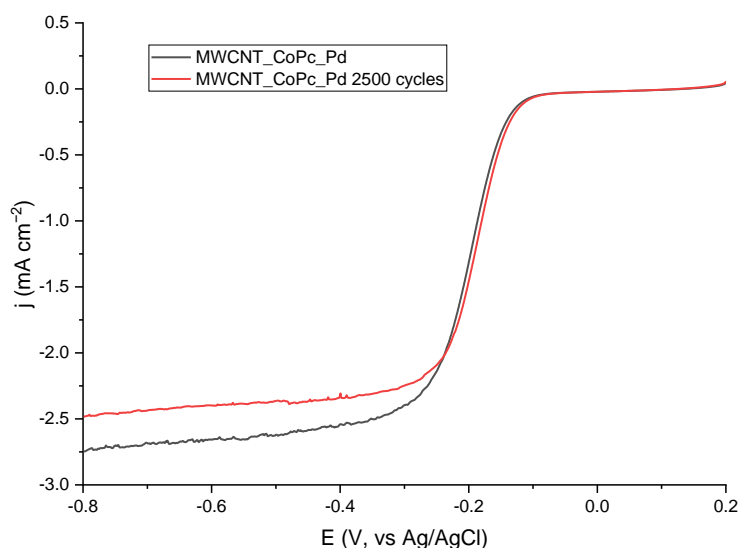
Рисунок 26 – Расчетное количество электронов, переданных в реакции, в зависимости от потенциала.

Экстраполяция линий на нулевое значение обратной скорости вращения электрода приводит к значению обратного тока, отличному от нуля. Это

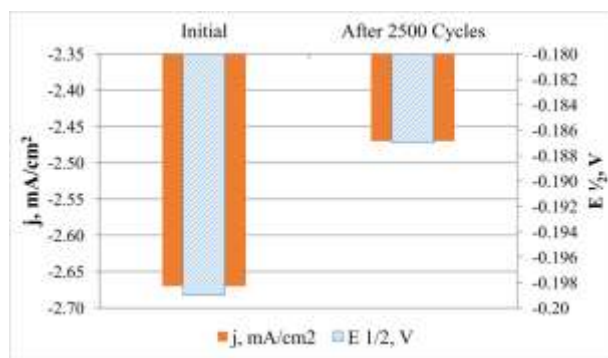
свидетельствует о том, что процесс электровосстановления кислорода на синтезированных катализаторах из щелочного электролита находится под контролем смешанной диффузионно-кинетической лимитирующей стадии [40]. Катализатор MWCNT_CoPc_Pd характеризуется наибольшим значением n , равным 3,6. Для этого катализатора число электронов остается практически постоянным при всех используемых потенциалах и косвенно указывает на преобладание воды в конечном продукте реакции. Для других синтезированных катализаторов значение n значительно ниже и резко уменьшается при смещении потенциала в более положительную область. Это указывает на преобладание побочной реакции с образованием иона HO_2^- .

Наиболее активный катализатор MWCNT_CoPc_Pd был испытан на коррозионную стойкость выработкой 2500 циклов в токе кислорода. После циклирования снимали линейную вольтамперограмму и рассчитывали диффузионный ток при потенциале -0,80 В (Рисунок 27).

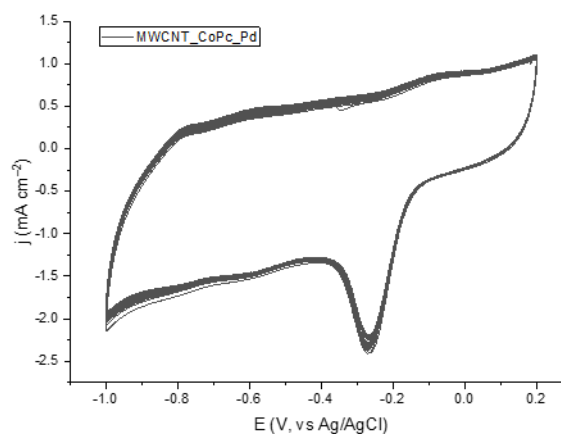
После 2500 циклов в атмосфере кислорода плотность тока в диффузионной области для катализатора MWCNT_CoPc_Pd снижается на 7%, что свидетельствует о высокой коррозионной стойкости материала в исследуемом процессе. Также было обнаружено, что начальный потенциал и потенциал полуволны увеличены. Незначительное увеличение потенциала полуволны ($\sim 0,01$ В) может быть связано с эффектом самоактивации катализатора, связанного с вымыванием одного из компонентов катализатора, что приводит к обнажению поверхности другого компонента. Также может образовываться кобальт-палладиевый интерметаллид такого фазового состава, позволяющий усилить реакцию электровосстановления кислорода из щелочного электролита.



а



б



в

Рисунок 27 – Испытание на коррозионную стойкость

MWCNT_CoPc_Pd: а – ЛВА до и после 2500 циклов;

б - сравнительная диаграмма плотности диффузионного тока (-0,80 В) до и после 2500 циклов, в – ЦВА коррозионного теста, 100 мВ/с.

Выводы по четвёртой главе:

Были синтезированы биметаллические катализаторы 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 трансформацию спектра КР, было установлено, что высокотемпературная обработка MWCNT фталоцианинами металлов приводит к допированию углеродного материала азотом. Кроме того, с помощью сканирующей электронной микроскопии установлено, что металлические частицы на MWCNT неравномерно распределяются в объеме нанотрубок, что способствует увеличению количества реакционных центров и, соответственно, повышению эффективности ORR. Биметаллические катализаторы на основе MWCNT более эффективны, чем такие же катализаторы на основе GO и UDD. Катализаторы на основе GO, UDD и MWCNT, модифицированные кобальтом, проявляют более высокую каталитическую активность в ORR по сравнению с модифицированными медью. Медные катализаторы 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 кобальтовые катализаторы 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 катализатора MWCNT_CoPc_Pd практически совпадает с коммерческим платиновым катализатором Pt/C.

**Глава 5. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ MWCNT,
МОДИФИЦИРОВАННЫХ СЕРЕБРОМ И
ДОПИРОВАННЫХ ФТАЛОЦИАНИНАМИ КОБАЛЬТА,
МЕДИ И НИКЕЛЯ**

С целью снижения стоимости катализаторов были изучены свойства катализаторов на основе MWCNT, не содержащих металлы платиновой группы.

Морфологический анализ поверхности исходных углеродных нанотрубок (MWCNT) и полученных на их основе катализаторов осуществлялся с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (Рисунок 28).

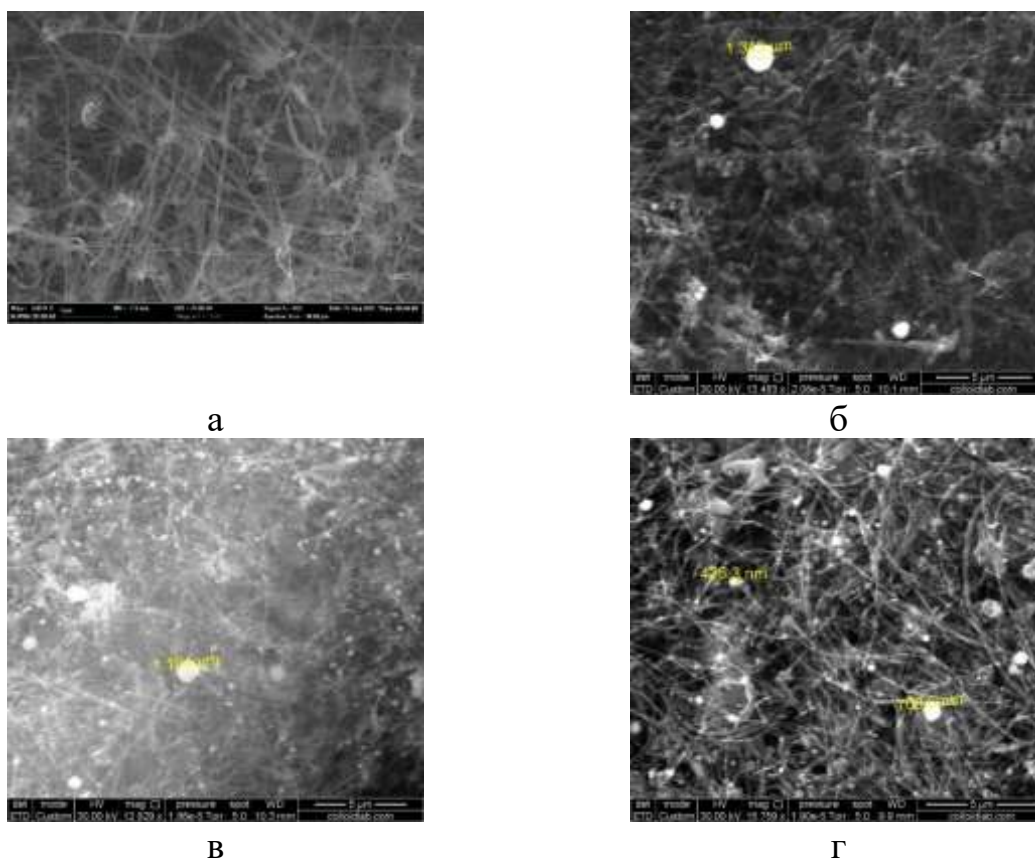


Рисунок 28 – СЭМ-фотографии синтезированных материалов и исходного носителя: а – MWCNT; б - MWCNT_CoPc_Ag; в - MWCNT_NiPc_Ag; г - MWCNT_CuPc_Ag.

Результаты исследования демонстрируют незначительные структурные изменения MWCNT после высокотемпературного пиролиза. Все синтезированные катализаторы характеризуются присутствием преимущественно сферических металлических частиц на поверхности углеродных нанотрубок, при этом наблюдается полидисперсное распределение частиц по размерам (от менее 100 нм до 3 мкм).

Текстурные характеристики синтезированных материалов определялись методом низкотемпературной азотной адсорбции-десорбции, изотермы которой соответствуют II типу по классификации IUPAC [128] (Рисунок 29). В Таблице 9 представлены полученные текстурные характеристики.

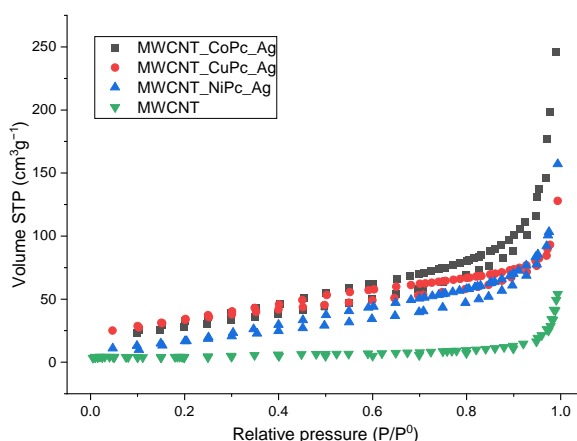


Рисунок 29 – Изотермы сорбции-десорбции азота на исследованных материалах.

Таблица 9 – Текстурные характеристики носителя и синтезированных образцов катализаторов.

Образец	Удельная площадь поверхности, $S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	Объём пор, V_{P} , см ³ /г	Объём микропор, V_{micro} , см ³ /г	Диаметр пор, D_{P} , нм
MWCNT	15	0,079	0,004	3,4
MWCNT_CoPc_Ag	104	0,358	0	3,8
MWCNT_CuPc_Ag	117	0,152	0,027	3,8
MWCNT_NiPc_Ag	66	0,230	0	3,4

Анализ текстурных характеристик выявил максимальные значения удельной поверхности и объёма пор для катализатора MWCNT_CuPc_Ag и

минимальные – для образца MWCNT_NiPc_Ag. Диаметр пор для всех исследованных материалов находится в узком интервале 3,4–3,9 нм, что свидетельствует о влиянии природы металла на текстурные параметры катализаторов.

КР-спектры синтезированных катализаторов представлены на Рисунке 30.

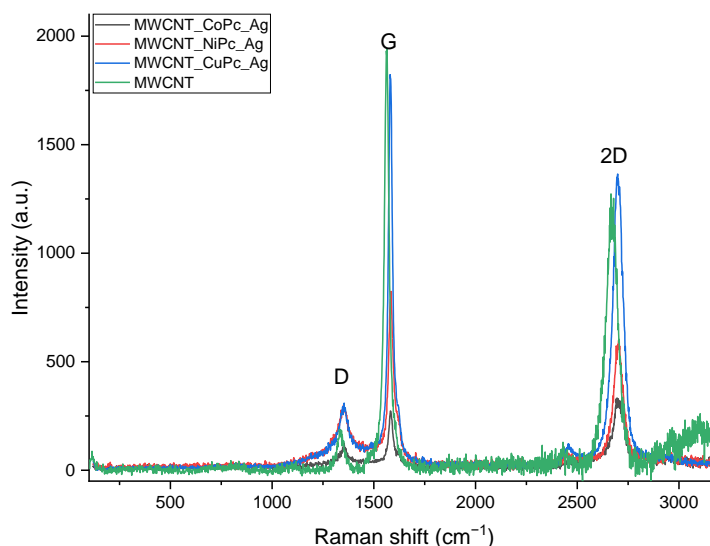


Рисунок 30 – КР-спектры носителя и синтезированных материалов.

На спектре отчётливо видны характерные для sp^2 -гибридизованного углерода пики D, G и 2D. Подробные спектральные характеристики и интенсивности пиков приведены в Таблице 10.

Таблица 10 – Основные результаты КР-спектрометрии для синтезированных электрокатализаторов

Образец	$\nu(D)$,	$\nu(G)$,	$\nu(2D)$,	I_D	I_G	I_{2D}	I_G/I_D	I_{2D}/I_G
	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}					
MWCNT	1336	1565	2666	187	1942	1273	10,39	0,66
MWCNT_CoPc_Ag	1354	1581	2696	125	273	333	2,18	1,22
MWCNT_CuPc_Ag	1354	1580	2699	309	1823	1365	5,90	0,75
MWCNT_NiPc_Ag	1351	1585	2704	299	824	598	2,76	0,73

Для всех образцов материалов наблюдается батохромный сдвиг характеристических рамановских пиков приблизительно на 20 cm^{-1} относительно исходных MWCNT. Это указывает на структурные изменения в

углеродном материале, возможно, обусловленные образованием дефектов, допированием атомами азота или формированием специфического пиролитического слоя. Анализ отношения интенсивностей пиков I_G/I_D позволяет оценить степень этих изменений. Наибольшее снижение I_G/I_D отмечается для образца MWCNT_CoPc_Ag, свидетельствуя о наиболее выраженных структурных модификациях, в то время как MWCNT_CuPc_Ag демонстрирует минимальные изменения. Высокое значение I_{2D}/I_G для MWCNT_CoPc_Ag косвенно подтверждает более значительное внедрение атомов азота в углеродную матрицу.

Рентгенофотоэлектронные спектры (РФЭС) отдельных элементов для синтезированных катализаторов представлены на Рисунке 31. Углеродные спектры всех образцов демонстрируют сходство и могут быть аппроксимированы шестью пиками. Пики при 284,2 эВ (FWHM 0,97 эВ) и 290,2 эВ (FWHM 3,38 эВ) соответствуют sp^2 -гибридизованному углероду (причём асимметрия пика C=C подтверждает данную гибридизацию, а пик при 290,2 эВ является сателлитом). Пик при 285,0 эВ (FWHM 1,1 эВ) относится к sp^3 -гибридизованному углероду углеводородных цепей. Пик при 286,0 эВ (FWHM 1,6 эВ) соответствует углероду, связанному с азотом. Пики при более высоких энергиях связи (286,8 эВ и 288,2 эВ, FWHM 1,8 эВ) принадлежат кислородсодержащим группам (C-O, включая C-O-C и C-OH, и C(O)O).

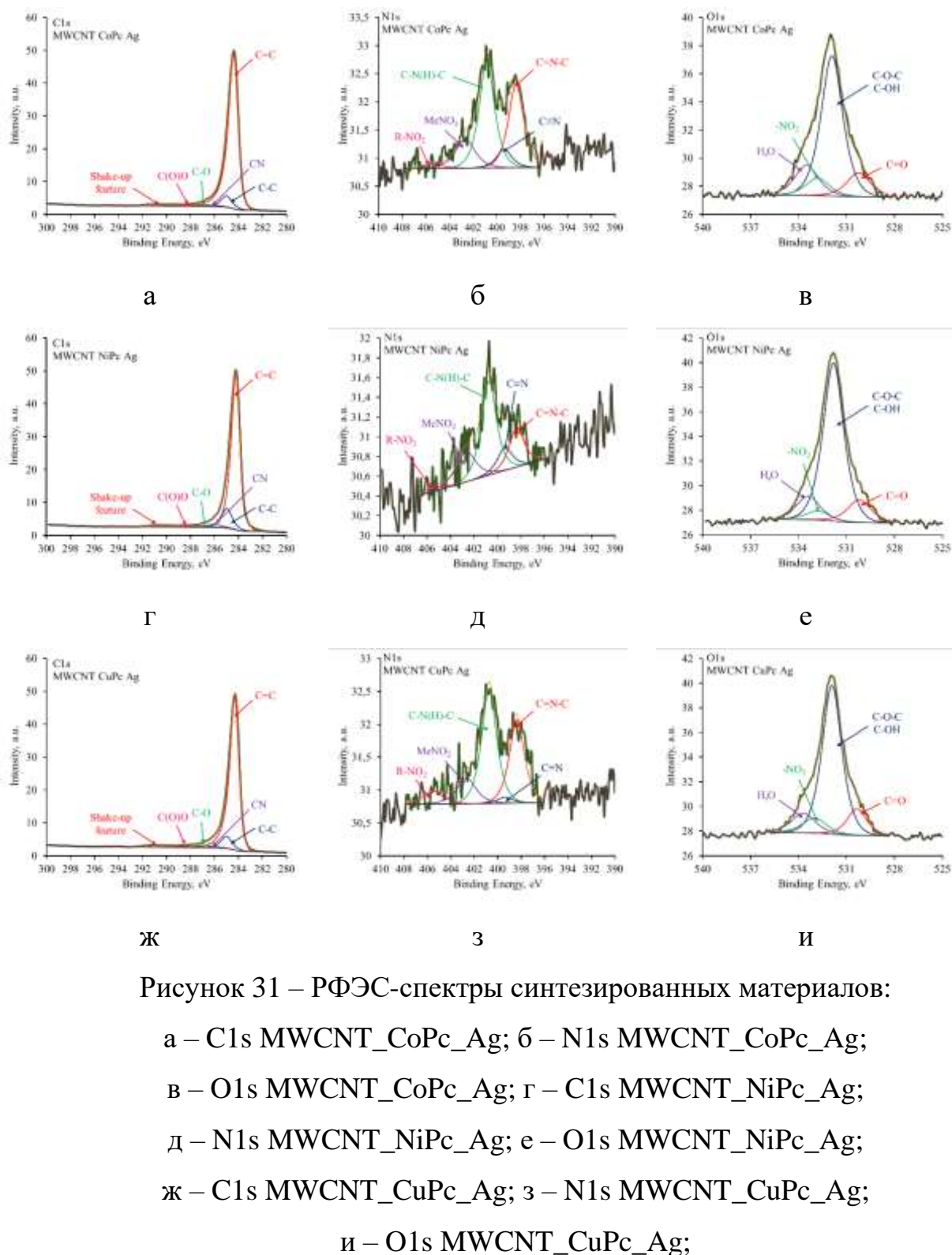


Рисунок 31 – РФЭС-спектры синтезированных материалов:

а – C1s MWCNT_CoPc_Ag; б – N1s MWCNT_CoPc_Ag;

в – O1s MWCNT_CoPc_Ag; г – C1s MWCNT_NiPc_Ag;

д – N1s MWCNT_NiPc_Ag; е – O1s MWCNT_NiPc_Ag;

ж – C1s MWCNT_CuPc_Ag; з – N1s MWCNT_CuPc_Ag;

и – O1s MWCNT_CuPc_Ag;

Анализ РФЭС-спектров в области связи N1s выявил пять компонентов. Три компонента (398,4 эВ, 399,4 эВ, 400,7 эВ; FWHM \approx 1,55 эВ) соответствуют атомам азота, ковалентно связанным с углеродом (C=N-C, C \equiv N, C-NH-C). Два оставшихся компонента (402,7 эВ и 405,5 эВ; FWHM \approx 2 эВ)

предположительно относятся к различным нитропроизводным ($-\text{NO}_2$), возможно, нитриту и нитросоединению.

Деконволюция спектра $\text{O}1s$ позволила идентифицировать четыре компонента. Два из них (530,2 эВ и 531,7 эВ; $\text{FWHM} \approx 1,8$ эВ) соответствуют кислородсодержащим функциональным группам углерода ($\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}-\text{O}-\text{C}/\text{C}-\text{OH}$), наблюдавшимся также в спектрах углерода. Дополнительный компонент (532,8 эВ; $\text{FWHM} \approx 1,8$ эВ) связан с кислородом в нитрогруппах ($-\text{NO}_2$), коррелируя с данными по азоту. Четвёртый компонент (533,4 эВ; $\text{FWHM} \approx 1,8$ эВ) приписывается адсорбированной воде. Небольшое смещение пиков $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}-\text{O}-\text{C}/\text{C}-\text{OH}$ относительно литературных данных (на ~ 1 эВ) может быть обусловлено эффектами пиролиза. Количественный анализ данных компонентов представлен в Таблице 11.

Таблица 11 – Качественное и количественное описание РФЭС-спектров синтезированных материалов.

Имя пика		Eb, эВ	Количество, ат.%					
			MWCNT_CoPc_Ag		MWCNT_NiPc_Ag		MWCNT_CuPc_Ag	
C1s	C=C	284,2	85,6	96,1	78,79	96,11	84,04	95,94
	C-C	285	6,92		11,9		7,58	
	C-O	286,8	1,6		1,65		2,36	
	CN	286	1,24		2,94		1,14	
	C(O)O	288,2	0,71		0,83		0,82	
N1s	CNC	398,4	0,26	0,79	0,07	0,36	0,24	0,72
	CN	399,4	0,06		0,04		0,02	
	CNHC	400,8	0,33		0,17		0,32	
	MeNO2	402,7	0,12		0,07		0,09	
	R-NO2	405,5	0,02		0,01		0,05	
O1s	C=O	530,2	0,37	3,09	0,41	3,52	0,41	3,35
	C-O	531,7	1,99		2,52		2,3	
	NO2	532,8	0,27		0,16		0,228	
	H2O	533,4	0,46		0,43		0,36	

Данные РФЭС-анализа (Таблица 11) свидетельствуют о преобладании пиридинового (CNC) и пиррольного (CNHC) азота на поверхности синтезированных катализаторов. Такая форма азота демонстрирует высокую каталитическую активность в реакции электрохимического восстановления кислорода (ORR) [129]. Наибольшее содержание азота наблюдается в катализаторе MWCNT_CoPc_Ag, наименьшее – в MWCNT_NiPc_Ag.

Кислород в исследуемых образцах преимущественно представлен в виде С-О-С и С-ОН групп, причём его концентрация не превышает 4 ат. %. Хотя окисление углеродных материалов, как известно, повышает каталитическую активность в ORR [130], литературные данные указывают на преимущественную роль пероксидных форм кислорода на поверхности, в то время как влияние краевых кислородных групп незначительно [131].

Фазовый состав синтезированных образцов был исследован методом рентгенофазового анализа (РФА), результаты которого представлены на Рисунке 32.

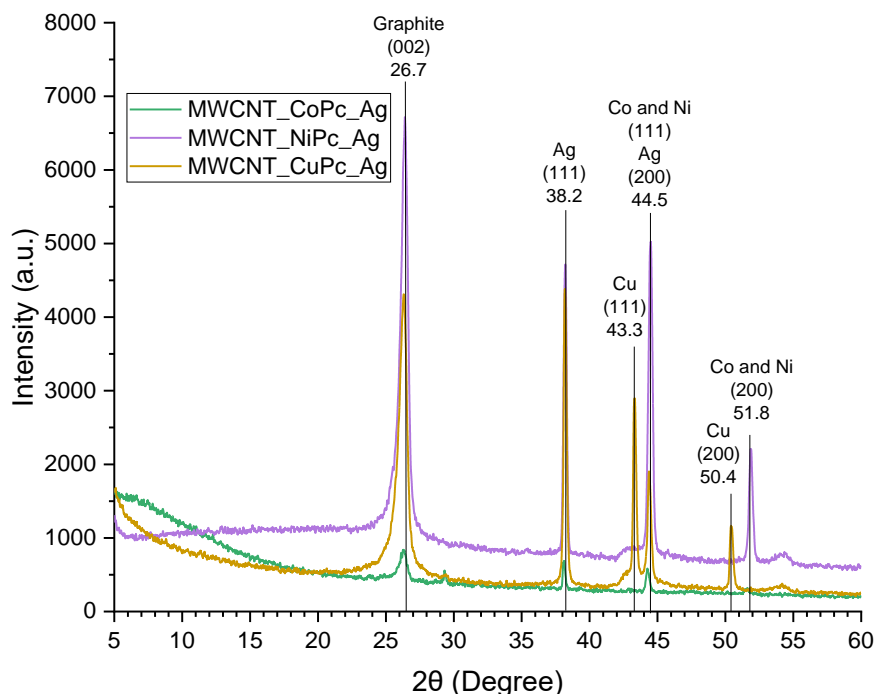


Рисунок 32 – РФА-дифрактограмма синтезированных материалов.

Дифрактограммы всех образцов демонстрируют интенсивный пик (002) при $\theta \approx 26,35^\circ$, занимающий промежуточное положение между пиками графита ($\theta =$

26,5°) и исходных MWCNT ($\theta = 26,1^\circ$) [132]. Это отклонение может быть интерпретировано как следствие разупорядочения структуры углеродных нанотрубок и образования аморфного углерода в процессе высокотемпературного синтеза, согласуясь с данными КР-спектроскопии. Кроме пика (002), наблюдается слабый пик (100) при $\theta \approx 43,05^\circ$, соответствующий пику (100) исходных MWCNT ($\theta = 43,1^\circ$). Детальные характеристики пиков приведены в Таблице 12.

Все дифрактограммы содержат пики серебра (111) ($\theta = 38,17^\circ$) и (200) ($\theta = 44,35^\circ$). В образцах MWCNT_CoPc_Ag и MWCNT_NiPc_Ag пик (200) серебра перекрывается с пиками второго металла. Наличие пиков, соответствующих Co, Ni или Cu, подтверждает разложение соответствующих фталоцианинов до металлического состояния в процессе пиролиза в инертной атмосфере при 900 °С.

Таблица 12 – Характеристики пиков дифрактограмм материалов.

Образец	C (002)	Ag (111) / Ag (200)	Co (111) / Co (200)	Ni (111) / Ni (200)	Cu (111) / Cu (200)
MWCNT_CoPc_Ag	26,36	38,06 / 44,27	44,27 / 51,59	—	—
MWCNT_NiPc_Ag	26,39	38,23 / 44,51	—	44,51 / 51,90	—
MWCNT_CuPc_Ag	26,29	38,16 / 44,37	—	—	43,34 / 50,42
Референс	Графит 26,5 [132]	38,17 / 44,32 [134]	44,36 / 51,53 [135]	44,51 / 51,84 [136]	43,30 / 50,43 [137]
	MWCNT 26,1 [132]				

На Рисунке 33 приведены линейные вольтамперограммы для синтезированных катализаторов и коммерческого платинового катализатора.

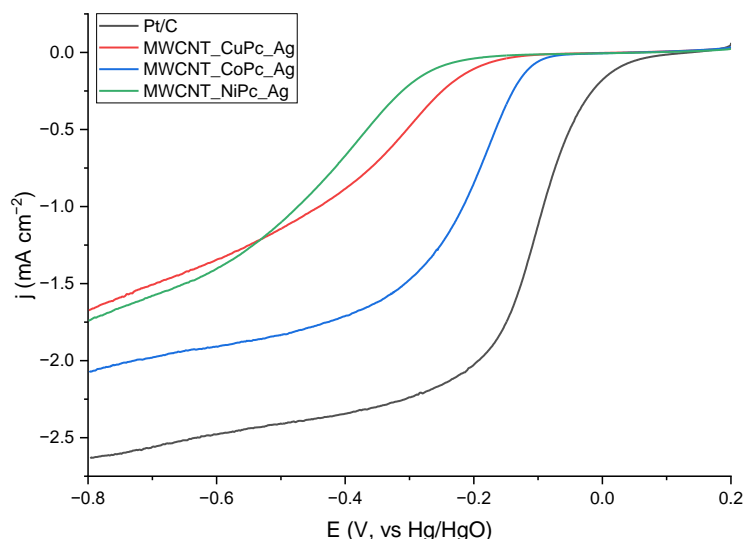


Рисунок 33 – ЛВА для синтезированных материалов в насыщенном кислороде 0,1 н КОН: 1000 об/мин

Кинетика электрохимического восстановления кислорода (РВК) на всех синтезированных катализаторах контролируется диффузионными процессами. Основные электрохимические параметры РВК в щелочном электролите, определённые по вольтамперным кривым, приведены в Таблице 13.

Таблица 13 – Основные характеристики реакции электровосстановления кислорода из щелочного электролита на синтезированных материалах.

Катализатор	j_{dif} , мА/см ²	$E_{1/2}$, В	E_{onset} , В ($j = -0,2 / 0,1$ мА)	$E_{1/2}$, В vs RHE
Pt/C	2,63	-0,10	-0,01 / +0,02	0,83
MWCNT_CoPc_Ag	2,08	-0,20	-0,13 / -0,11	0,74
MWCNT_CuPc_Ag	1,67	-0,31	-0,24 / -0,20	0,62
MWCNT_NiPc_Ag	1,74	-0,39	-0,30 / -0,26	0,55

Полученные результаты указывают на значительное влияние природы металла на кинетические и термодинамические параметры ORR. Катализатор MWCNT_CoPc_Ag демонстрирует наивысшую активность, сравнимую с коммерческим платиновым катализатором (отличие в предельном токе

составляет около 21%). Помимо природы металла, на каталитическую активность существенно влияет элементный состав поверхности. Наблюдается корреляция между содержанием пиридинового и пиррольного азота и активностью катализатора: MWCNT_CoPc_Ag, обладающая максимальным содержанием азота, превосходит по активности MWCNT_CuPc_Ag.

Существует определённая корреляция между каталитической активностью и данными КР-спектроскопии. Катализатор MWCNT_CoPc_Ag, обладающий наивысшей активностью, также характеризуется максимальной концентрацией дефектов поверхности по сравнению с менее активными катализаторами (MWCNT_CuPc_Ag и MWCNT_NiPc_Ag). Образование дефектов, возможно, связано с формированием дополнительных активных центров в результате пиролиза фталоцианинов и/или глубокого легирования азотом углеродной матрицы.

Графики в координатах Коутецкого-Левича представлены на Рисунке 34.

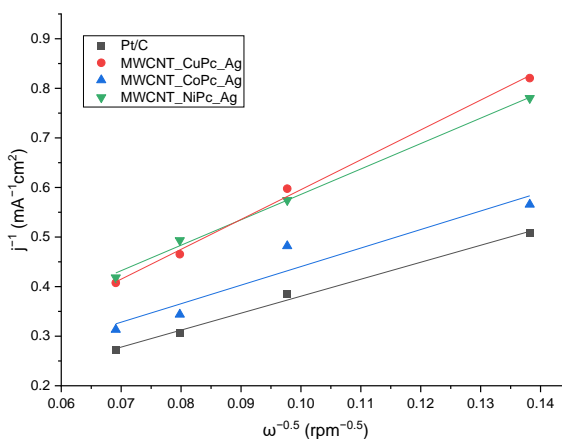


Рисунок 34 – Зависимости в координатах уравнения Коутецкого-Левича для всех материалов ($E = -0,8$ В).

На основании графиков было рассчитано количество электронов, участвующих в реакции электровосстановления кислорода (рисунок 35).

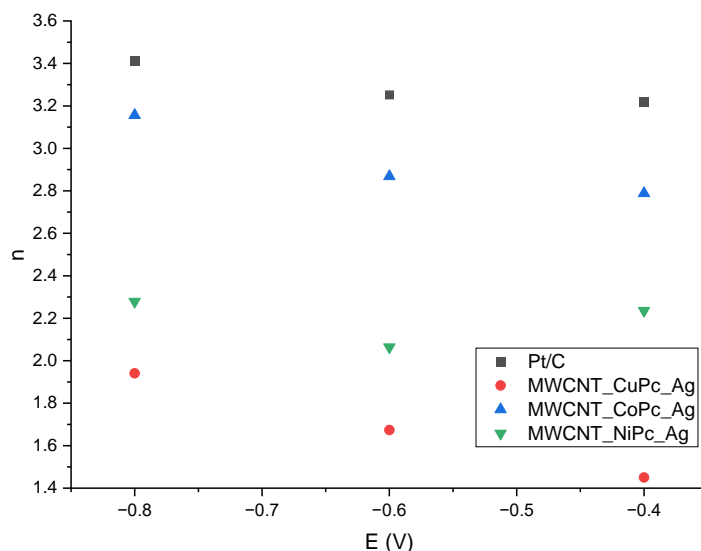


Рисунок 35 – Расчетное количество электронов в зависимости от потенциала.

Анализ электрохимических данных показал, что для катализатора MWCNT_CoPc_Ag число электронов, участвующих в РВК, приблизительно равно 3,16, что косвенно указывает на доминирование четырёхэлектронного механизма с образованием гидроксид-ионов. В случае катализаторов MWCNT_CuPc_Ag и MWCNT_NiPc_Ag преобладает двухэлектронный механизм с образованием перекиси водорода в качестве промежуточного продукта.

Коррозионная стойкость наиболее активного катализатора, MWCNT_CoPc_Ag, была оценена методом циклической вольтамперометрии (ЦВА). Проводилось 1000 циклов ORR в потенциодинамическом режиме (0,6 В до -0,8 В, скорость развертки потенциала 100 мВ/с). После циклической вольтамперометрии были получены вольтамперные кривые методом линейной вольтамперометрии (ЛВА) (Рисунок 36).

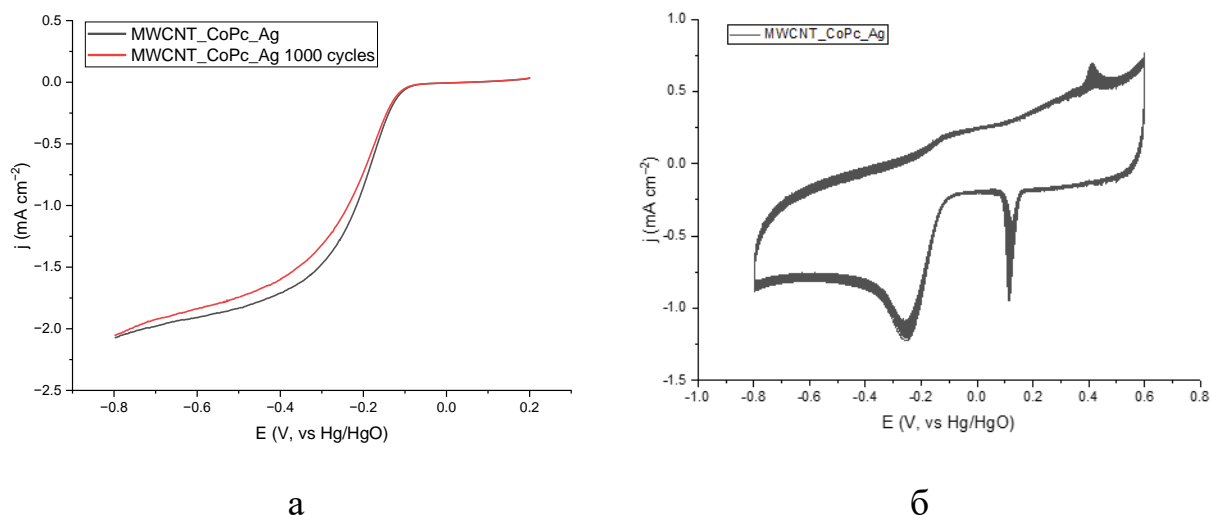


Рисунок 36 – Испытание на коррозионную стойкость MWCNT_CoPc_Ag:

а – ЛВА до и после 1000 циклов;

б – ЦВА коррозионного теста, 100 мВ/с.

В Таблице 14 приведены основные характеристики реакции до и после коррозионных испытаний для MWCNT_CoPc_Ag.

Таблица 14 – Характеристики материалов до и после коррозионных испытаний.

Катализатор	$E_{1/2}$, В (vs. Ag/AgCl)	j , mA cm^{-2} ($E = -0,8$ В)	E_{onset} , В ($j = 0,1 \text{ mA cm}^{-2}$)
MWCNT_CoPc_Ag	-0,19828	-2,0752	-0,11322
MWCNT_CoPc_Ag 1000 cycles	-0,19722	-2,0556	-0,11773

Исследование коррозионной устойчивости катализатора MWCNT_CoPc_Ag методом ЦВА показало высокую стабильность материала. После ускоренного коррозионного теста наблюдалось незначительное улучшение электрокаталитических характеристик, выразившееся в повышении потенциала полуволны на 0,01 В. Это явление в случае полиметаллических систем может объясняться частичной деградацией с выщелачиванием одного из компонентов, обнажением поверхности другого металла, образованием интерметаллидов или миграцией атомов металла из

металлических кластеров в азотсодержащие центры, образованные при пиролизе фталоцианина.

Выводы по пятой главе:

Методом высокотемпературного синтеза при температуре 900°C в инертной атмосфере азота на основе углеродных нанотрубок, нитрата серебра и фталоцианинов кобальта, меди и никеля были получены катализаторы 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 обнаружено появление в структуре MWCNT дефектов, наибольшее их количество наблюдалось у катализатора MWCNT_CoPc_Ag. В результате пиролиза исходные фталоцианины разлагаются до наночастиц соответствующих металлов, что следует из данных РФА. Электрохимический эксперимент показал, что наилучшими каталитическими характеристиками в реакции ORR обладает катализатор 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 катализатор MWCNT_CoPc_Ag характеризуется наибольшим числом электронов, участвующих в ORR ($n \approx 3,16$), что свидетельствует о преимущественном протекании реакции по 4-электронному механизму с образованием гидроксид-ионов.

Глава 6. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ MWCNT, ДОПИРОВАННЫХ ФТАЛОЦИАНИНАМИ КОБАЛЬТА, МЕДИ И НИКЕЛЯ

С целью изучения активности многокомпонентных каталитических систем были исследованы катализаторы на основе MWCNT, допированные попарно фталоцианинами кобальта, меди и никеля, а также модифицированные палладием

На рисунке 37 приведены СЭМ-фотографии для синтезированных электрокатализаторов на основе углеродных нанотрубок.

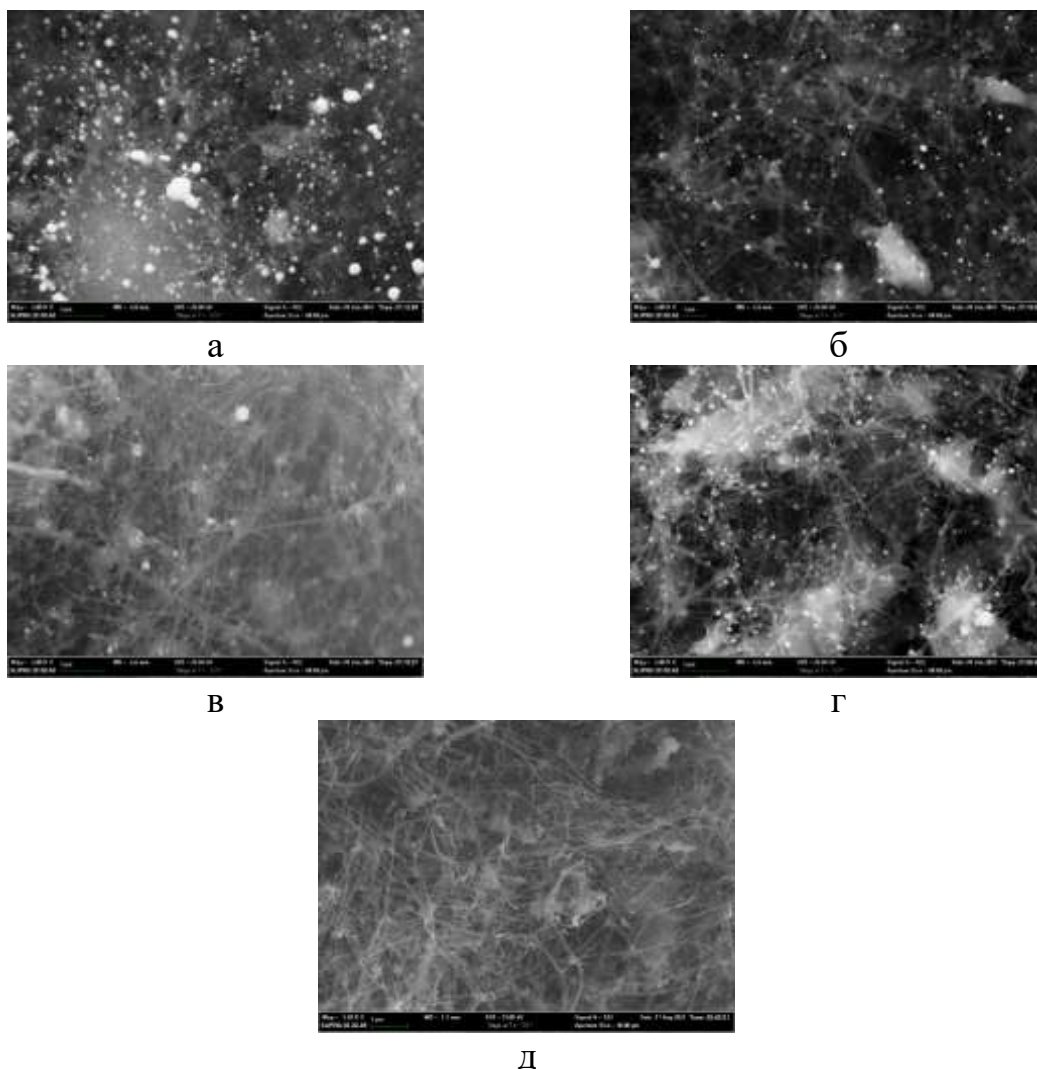


Рисунок 37 – СЭМ-фотографии синтезированных материалов:

а - MWCNT_CoPc_NiPc, б- MWCNT_CuPc_NiPc.

в - MWCNT_CoPc_CuPc, г - MWCNT_CoPc_CuPc_Pd, д – MWCNT

Показано, что структура углеродных нанотрубок после высокотемпературной обработки не претерпела значительных изменений. Во всех образцах катализаторов наблюдаются сферические частицы металлов, расположенных на нанотрубках углеродного носителя. Однако размер и равномерность распределения частиц металлов значительно различается. Образец MWCNT_CoPc_NiPc характеризуется достаточно крупными частицами, достигающими размеров до 3 мкм. Для других образцов размеры частиц заметно меньше, и лежат в пределах от 50 до 200 нм. Образец MWCNT_CoPc_CuPc_Pd характеризуется наиболее равномерным распределением металлических частиц на углеродном носителе.

Для всех рассматриваемых материалов вид кривых адсорбции относится ко второму типу, который характерен для непористых и макропористых твердофазных структур [128]. Такие же выводы можно сделать по форме гистерезиса на кривых адсорбции и десорбции (Рисунок 38).

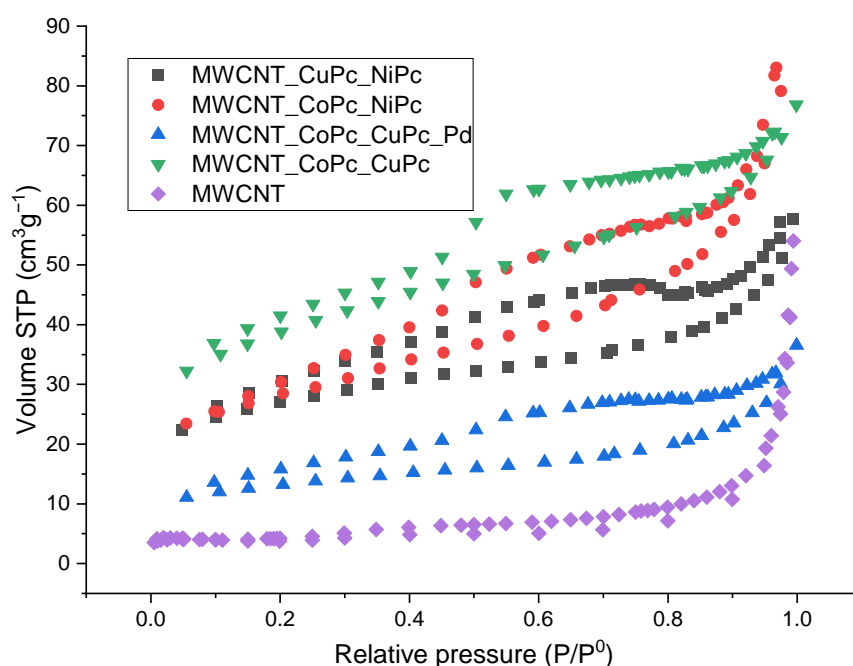


Рисунок 38 – Изотермы адсорбции-десорбции азота на синтезированных материалах.

В таблице 15 приведены текстурные характеристики для синтезированных электрокатализаторов, полученные на основании изотерм адсорбции-десорбции азота.

Таблица 15 –Текстурные характеристики синтезированных материалов.

Образец	Удельная площадь поверхности, $S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	Объём пор, V_p , см ³ /г	Объём микропор, V_{micro} , см ³ /г	Диаметр пор, D_p , нм
MWCNT	15	0,08	-	-
MWCNT_CoPc_NiPc	94	0,14	0,02	3,8
MWCNT_CuPc_NiPc	89	0,06	0,03	3,8
MWCNT_CoPc_CuPc_Pd	43	0,04	0,02	4,3
MWCNT_CoPc_CuPc	129	0,07	0,04	3,8

Для образца MWCNT_CoPc_CuPc характерен гистерезис типа Н2 с некоторым вкладом Н4 в соответствии с эмпирической классификацией петель гистерезиса де Бура [119], рекомендованной IUPAC [128]. Материалы, которые вызывают гистерезис Н4, как указано в [128], характеризуются более выраженным поглощением при низких значениях P/P^0 . Для образца MWCNT_CoPc_CuPc это может быть связано с заполнением микропор. Такой тип изотермы также может быть связан с блокировкой пор, но распределение размеров шейки пор по размерам остается большим.

Для образцов MWCNT_CuPc_NiPc, MWCNT_CoPc_NiPc и MWCNT_CoPc_CuPc_Pd отмечается изменение вида изотерм адсорбции/десорбции азота (Рисунок 38). Снижение общего количества адсорбируемого азота для перечисленных образцов, обусловлено уменьшением площади поверхности материалов (Таблица 15). Обращает на себя внимание изменение типа гистерезиса. В соответствии с классификацией де Бура, приведенные на Рисунке 38 изотермы адсорбции/десорбции имеют гистерезис Н3 типа. Петли типа Н3 задаются нежесткими агрегатами

пластинчатых частиц, но также, если сеть пор, состоящих из макропор, которые не полностью заполнены конденсатом пор. Именно наличие таких макропор может исказить рассчитанные объем и диаметр пор (Таблица 15).

На рисунке 38 приведены КР-спектры для синтезированных образцов электрокатализаторов.

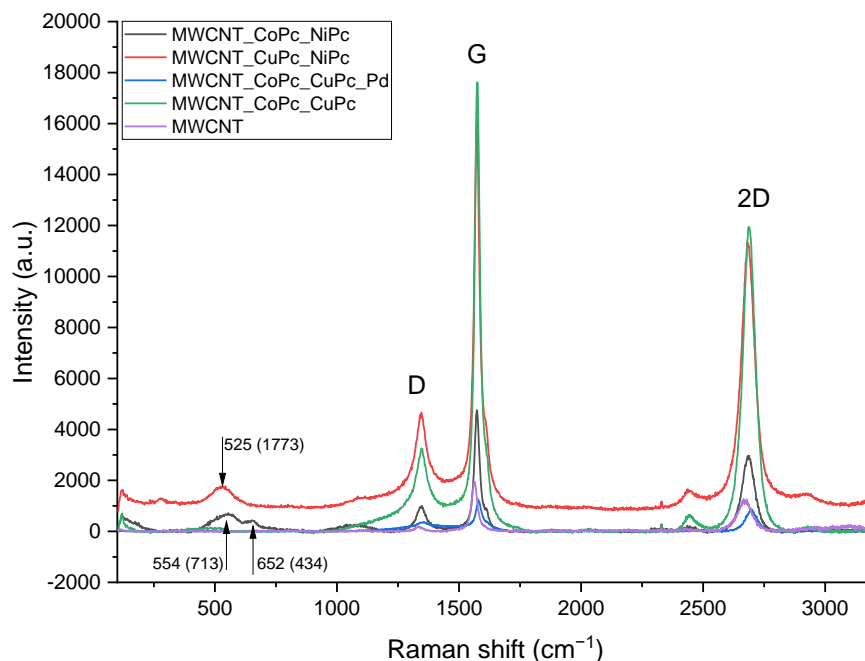


Рисунок 38 – КР-спектры синтезированных материалов.

Выявлено, что полученные образцы имеют интенсивные полосы рассеяния G, D и 2D, которые характерны для всех углеродных материалов с графитоподобной структурой и sp^2 –гибридизацией атома С, включая аморфный углерод [124]. В таблице 16 приведены частоты, интенсивности и соотношение интенсивностей соответствующих полос, указывающих на специфические особенности строения синтезированных катализаторов на основе MWCNT.

Таблица 16 – Основные результаты КР-спектроскопии синтезированных материалов.

Образец	$\nu(D)$,	$\nu(G)$,	$\nu(2D)$,	I_D	I_G	I_{2D}	I_G/I_D	I_{2D}/I_G
	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}					
MWCNT	1336	1565	2666	187	1942	1273	10,39	0,66
MWCNT_CoPc_NiPc	1348	1573	2688	1004	4758	2976	4,74	0,63

MWCNT_CuPc_NiPc	1348	1573	2680	4654	16177	11346	3,48	0,70
MWCNT_CoPc_CuPc_Pd	1356	1581	2701	374	1191	857	3,18	0,72
MWCNT_CoPc_CuPc	1346	1574	2685	3260	17624	11940	5,41	0,68

Показано, что высокотемпературная обработка УНТ фталоцианинами металлов приводит к увеличению частот колебаний, относительно немодифицированного образца нанотрубки. Наибольшее смещение частоты наблюдается для образца MWCNT_CoPc_CuPc_Pd. Анализируя соотношение интенсивностей пиков I_G/I_D можно сделать вывод о возникновении значительных дефектов в структуре MWCNT при высокотемпературном модифицировании фталоцианинами металлов и палладием. Таким образом, у катализатора можно предполагать внедрение дефектов в структуру углеродных нанотрубок, изменение углов, длин связей и изменению гибридизации, приводящее к постепенной аморфизации углерода. Отмечается также, что для трехметаллического катализатора MWCNT_CoPc_CuPc_Pd отношение I_G/I_D наиболее отлично от такого для MWCNT. Соотношение I_{2D}/I_G может косвенно указывать на вероятность и полноту допирования MWCNT компонентами фталоцианинов металлов, в частности, азотом. Вероятно, что структура триметаллического катализатора, содержащего палладий, имеет центры, где азот встраивается в сетку MWCNT или на поверхности MWCNT формируется новый слой из углерода и металлов [125].

Синтезированные образцы были проанализированы методом РФА. Результаты приведены на рисунке 40.

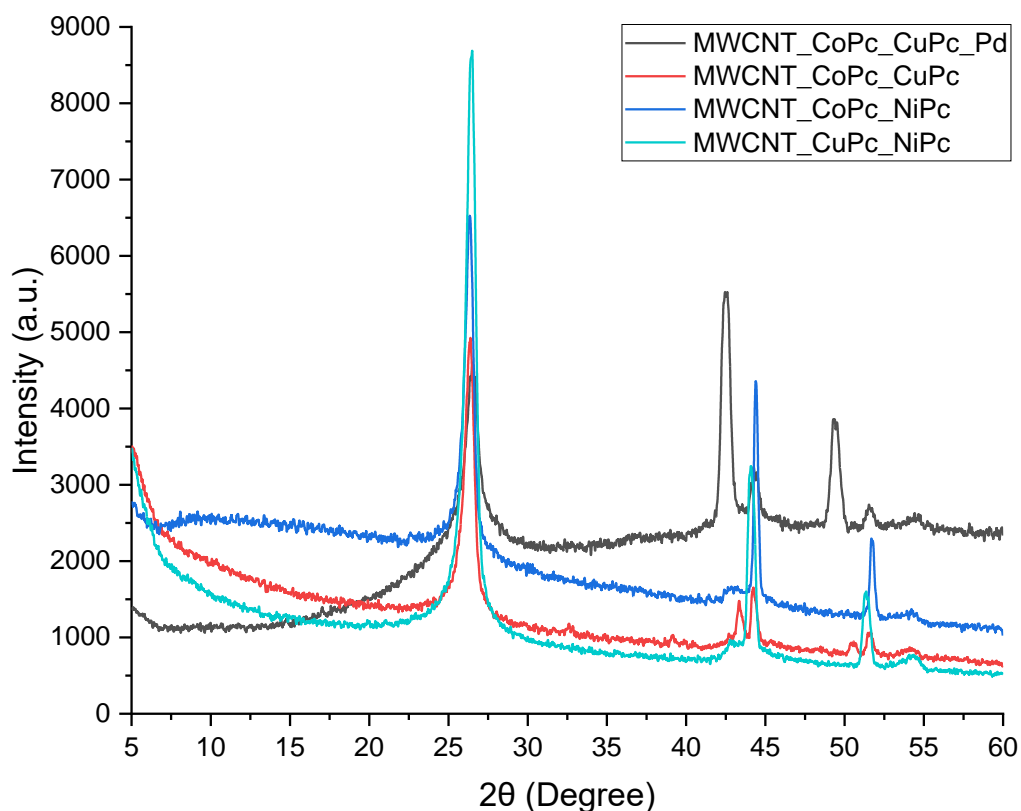


Рисунок 40 – РФА-дифрактограмма синтезированных бифталоцианиновых материалов.

На всех рентгенограммах наблюдается интенсивный пик, соответствующий углу $\theta \approx 26,3 \dots 26,5$, что является промежуточным значением между графитом пиком $\theta = 26,5$ (002) и пиком MWCNT $\theta = 26,1$ (002). Подобное отклонение может быть связано с разупорядочением углеродных нанотрубок и сажеобразованием в ходе высокотемпературного синтеза. Этот факт согласуется с результатами КР-спектроскопии. Помимо (002) пика на некоторых спектрах также можно выделить слабовыраженный пик $\theta \approx 43,05$, что соответствует пику MWCNT $\theta = 43,1$ (100).

Характеристики пиков дифрактограмм образцов вынесены в таблицу 17. В случае катализатора MWCNT_CoPc_CuPc_Pd можно наблюдать пики металлического кобальта, индивидуальных пиков меди и палладия не наблюдается. Имеющиеся неохарактеризованные пики занимают промежуточное положение между пиками меди и палладия, что может свидетельствовать об образовании сплавов меди и палладия различного

состава [138]. Аналогичное предположение может быть сделано в отношении катализатора MWCNT_CuPc_NiPc. Для катализатора MWCNT_CoPc_NiPc пики, соответствующие кобальту и меди не разделены ввиду их близкого спектрального расположения, однако также не исключается образование сплавов.

Таблица 17 – Характеристики пиков дифрактограмм синтезированных материалов

Образец	C (002)	Co (111) / Co (200)	Ni (111) / Ni (200)	Cu (111) / Cu (200)	Pd (111) / Pd (200)
MWCNT_CoPc_CuPc	26,39	44,24 / 51,56	—	43,34 / 50,56	—
MWCNT_CuPc_NiPc	26,49	—	44,07 / 51,36*		—
MWCNT_CoPc_NiPc	26,33	44,37 / 51,69*		—	—
MWCNT_CoPc_CuPc_Pd	26,53	44,44 / 51,53	—	42,60 / 49,39*	
Референс	Graphite 26,5 [132] MWCNT 26,1 [132]	44,36 / 51,53 [135]	44,51 / 51,84 [136]	43,30 / 50,43 [137]	40,1 / 46,6 [133]

*Предположительно, биметаллические сплавы

На КР-спектре катализатора MWCNT_CoPc_NiPc наблюдаются два пика при частотах 554 см^{-1} и 652 см^{-1} (Рисунок 38), которые могут соответствовать оксидам никеля и кобальта, соответственно [139]. Однако, на дифрактограммах пики оксидов металлов отсутствуют. Вероятно, в ходе синтеза произошло поверхностное окисление наночастиц металлов. Для катализатора MWCNT_CuPc_NiPc также наблюдается дополнительный интенсивный пик при 525 см^{-1} , соответствующий, вероятно, оксиду никеля, образованному по вышеприведенным причинам.

Для установления происходящих в ходе высокотемпературного синтеза процессов, был проведён ТГА анализ в инертной атмосфере смеси

прекурсоров до высокотемпературной обработки и после пиролиза (Рисунок 41). На дериватограмме MWCNT_CoPc_CuPc_Pd до пиролиза можно выделить основные этапы, протекающие при синтезе: до 300°C, вероятно, происходит выделение адсорбированной и связанной воды (потеря массы ~2,3%); при температуре от 450-500 до 620°C происходит первичное разложение фталоцианидов (потеря массы ~50,0%) [140]; при температуре 650-850°C происходит дальнейшее разложение фталоцианинов и разложение хлорида палладия до металлической формы (потеря массы ~8,4%) [141]. Дериватограмма MWCNT_CoPc_CuPc_Pd после пиролиза показывает термическую стабильность материала при температурах до 750°C. Дальнейший нагрев приводит к разложению углеродного носителя и продуктов пиролиза фталоцианинов.

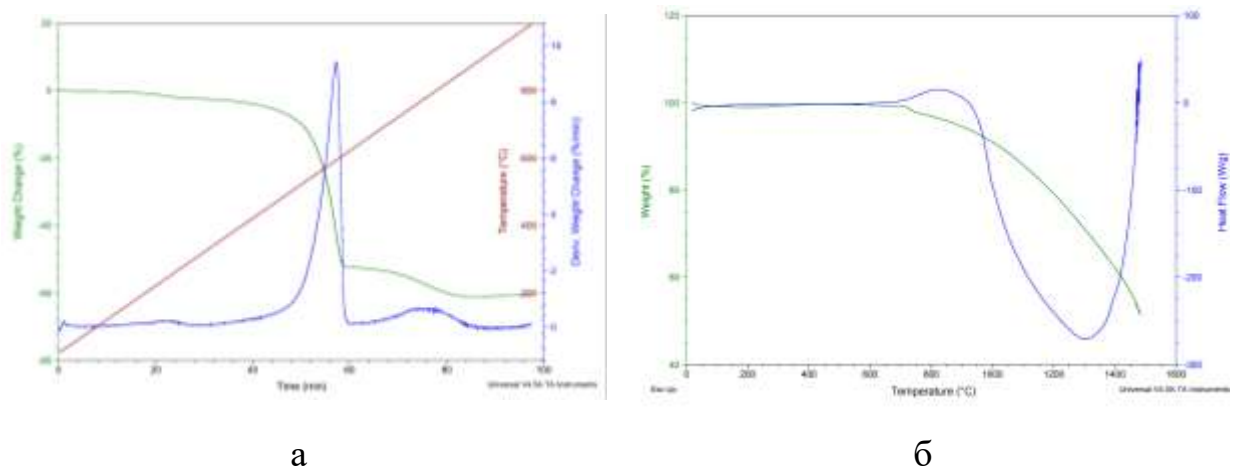


Рисунок 41 – ТГА анализ MWCNT_CoPc_CuPc_Pd до (а) и после (б) пиролиза.

Для исследования эффективности электрокатализаторов в процессе электровосстановления кислорода в щелочном электролите проводили электрохимический эксперимент в режиме ЛВА. На рисунке 42 приведены сравнительные вольтамперограммы для всех синтезированных катализаторов.

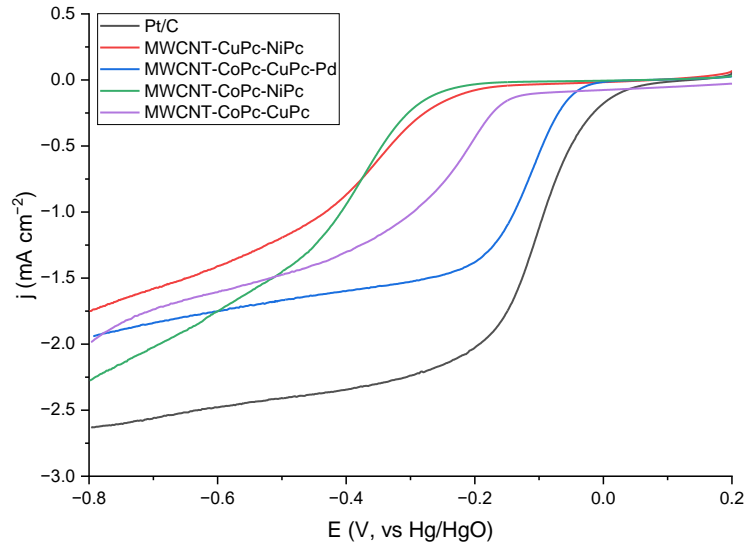


Рисунок 42 – ЛВА для синтезированных материалов в насыщенном кислороде 0,1 н КОН: 1000 об/мин, 5мВ/с.

На основании ЛВА были рассчитаны основные характеристики реакции электровосстановления кислорода из щелочного электролита. Результаты представлены в таблице 18.

Таблица 18 – Основные характеристики реакции электровосстановления кислорода из щелочного электролита на синтезированных материалах.

Образец	E_{onset} , В	$E_{1/2}$, В	j_{dif} , мА/см ²	j_{dif} , А/Г
Pt/C	0,05	-0,10	2,63	46,75
MWCNT_CoPc_NiPc	-0,22	-0,36	2,28	-
MWCNT_CuPc_NiPc	-0,17	-0,35	1,75	-
MWCNT_CoPc_CuPc_Pd	-0,03	-0,12	1,94	45,89
MWCNT_CoPc_CuPc	-0,14	-0,24	1,98	-

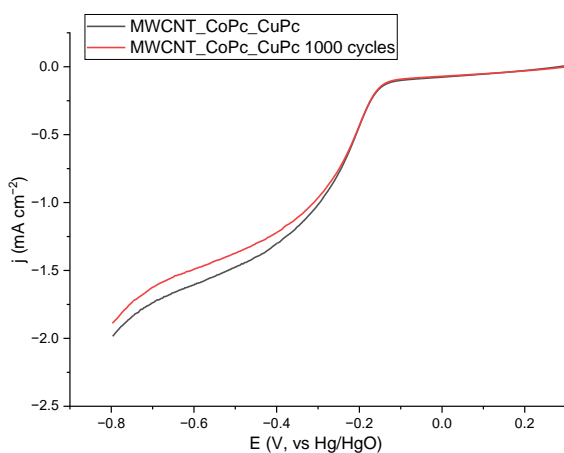
При анализе ЛВА для биметаллических катализаторов выявлено, что наилучшими характеристиками обладает электрокатализатор MWCNT_CoPc_CuPc. Однако можно наблюдать волну в области диффузионной кинетики, связанной, по-видимому, с образованием побочного продукта в виде HO_2^- . Для других биметаллических катализаторов эта волна отсутствует, но эффективность в электрохимической области явно ниже

MWCNT_CoPc_CuPc. На активность в реакции электровосстановления на биметаллических катализаторах сильный вклад вносит величина удельной поверхности. Для катализатора MWCNT_CoPc_CuPc удельная поверхность самая высокая для исследуемой линейки биметаллических катализаторов. Адсорбция кислорода на MWCNT_CoPc_CuPc будет происходить наиболее интенсивно и это будет приводить к увеличению эффективности процесса электровосстановления кислорода из щелочного электролита.

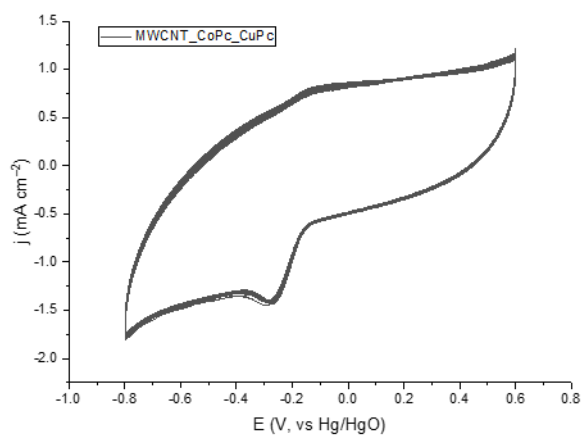
Для дальнейшего улучшения эффективности катализатора был выбран кобальтово-медный катализатор и дополнительно модифицирован палладием. Показано, что модифицирование палладием привело к значительному улучшению характеристики триметаллического катализатора MWCNT_CoPc_CuPc_Pd, по сравнению с биметаллическим катализатором MWCNT_CoPc_CuPc. В частности, начальный потенциал реакции (E_{onset}) и потенциал полуволны ($E_{1/2}$) увеличились на 0,11 и 0,22 В соответственно. Величина потенциалы полуволны стала сопоставима с таковой на платиновом коммерческом катализаторе Pt/C – разница составила около 0,02 В. Массовая активность катализатора MWCNT_CoPc_CuPc_Pd при потенциале равном -0,8 В сопоставима с массовой активностью коммерческого платинового катализатора. Увеличение эффективности триметаллического катализатора связана, вероятно с тем, что при высокотемпературном синтезе структура углеродных нанотрубок значительно изменяется и вероятен процесс допирования азотом или образования на поверхности MWCNT новой высокоактивной фазы при пиролизе фталоцианинов металлов и хлорида палладия. Это утверждение косвенно подтверждает исследование методом спектроскопии комбинационного рассеяния. Для катализатора MWCNT_CoPc_CuPc_Pd наблюдаются наибольшие смещения основных полос рассеяния (G, D и 2D), а также наибольшая величина отношения интенсивностей I_G/I_D , относительно немодифицированного MWCNT. Все это указывает на значительное изменение поверхности модифицированной углеродной нанотрубке, что приводит к возникновению высокоактивных

центров для реакции электровосстановления кислорода из щелочного электролита.

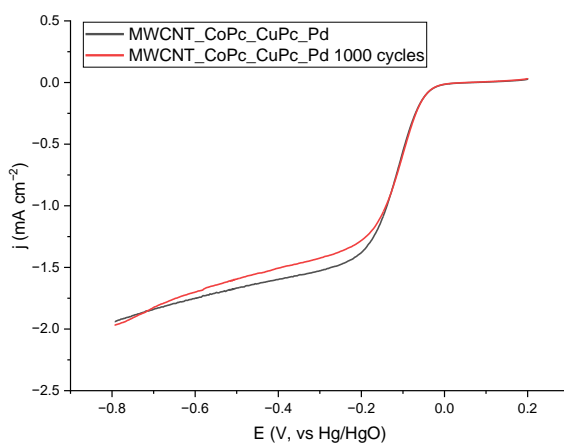
Для оценки коррозионной стабильности двух наиболее эффективных катализаторов электровосстановления кислорода был проведен эксперимент в режиме ЦВА в 0,1М КОН, насыщенном кислородом. Проведено 1000 циклов в диапазоне потенциалов от 0,6 до -0,8 В в статическом режиме с разверткой потенциала 100 мВ/с. На рисунке 43 приведены сравнительные линейные вольтамперограммы для двух эффективных катализаторов до и после проведения процесса циклирования.



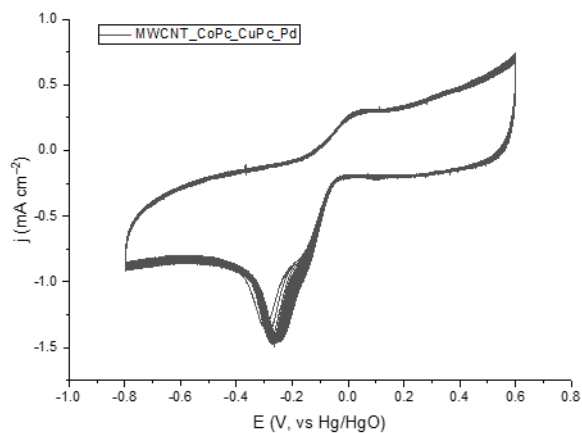
а



б



в



г

Рисунок 43 – Коррозионные испытания материалов:

а – ЛВА MWCNT_CoPc_CuPc до и после 1000 циклов,

б – ЦВА MWCNT_CoPc_CuPc в ходе коррозионных испытаний (100 мВ/с),

в – ЛВА MWCNT_CoPc_CuPc_Pd до и после 1000 циклов,

г – ЦВА MWCNT_CoPc_CuPc в ходе коррозионных испытаний (100 мВ/с).

В таблице 19 приведены сравнительные характеристики реакции до и после коррозионных испытаний.

Таблица 19 – Характеристики материалов до и после коррозионных испытаний.

Катализатор	$E_{1/2}$, В	j , mA cm^{-2} ($E = -0,8 \text{ В}$)	j , mA cm^{-2} ($E = -0,6 \text{ В}$)	j , mA cm^{-2} ($E = -0,4 \text{ В}$)	E_{onset} , В ($j = 0,1 \text{ mA cm}^{-2}$)
MWCNT_CoPc_CuPc	-0,24	-1,98	-1,75	-1,60	-0,10
MWCNT_CoPc_CuPc 1000 cycles	-0,23	-1,89	-1,70	-1,51	-0,12
MWCNT_CoPc_CuPc_Pd	-0,12	-1,94	-1,61	-1,30	-0,05
MWCNT_CoPc_CuPc_Pd 1000 cycles	-0,12	-1,97	-1,49	-1,22	-0,05

Установлено, что катализатор MWCNT_CoPc_CuPc характеризуется высокой коррозионной устойчивостью. После 1000 циклов максимальное изменение плотности тока в диффузионной области не превышает 5 %. При потенциале $-0,4 \text{ В}$ разница в плотностях тока составляет около 3 %. Показано, что после 1000 циклов несколько улучшились показатели для потенциала полувольты. Наблюдается высокая коррозионная устойчивость и триметаллического катализатора MWCNT_CoPc_CuPc_Pd. В частности, показано, что изменение плотности тока в диффузионной области при различных потенциалах не превышает 7 %. Кинетическая область практически остается неизменной, а потенциал полувольты увеличивается на $0,005 \text{ В}$. Таким образом, показано, что синтезированные би- и триметаллические катализаторы на основе MWCNT обладают высокой коррозионной стабильностью и являются потенциальными материалами для проведения реакции электровосстановления кислорода из щелочного электролита.

Выводы по шестой главе:

Методом высокотемпературного синтеза при 1000°C в инертной атмосфере азота получены катализаторы ORR 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 катализатора MWCNT_CoPc_CuPc_Pd. По данным низкотемпературной сорбции-десорбции азота показано, что для всех синтезированных каталитических систем вид кривых адсорбции относится ко второму типу, который характерен для непористых и макропористых твердофазных структур. Анализируя результаты КР-спектроскопии, 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. Вольтамперометрические испытания показали наличие у синтезированных материалов высокой каталитической активности. Наилучшие показатели проявили MWCNT_CoPc_CuPc ($E_{1/2} = -0.24$) и MWCNT_CoPc_CuPc_Pd ($E_{1/2} = -0.12$), что сопоставимо с коммерческими катализаторами. Коррозионные испытания выявили у полученных материалов высокую коррозионную устойчивость – после проведения 1000 циклов ЦВА потеря активности не превышала 7% от исходных характеристик.

Глава 7. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕЗОПОРИСТОГО УГЛЕРОДА

С целью получения более эффективных носителей и катализаторов на их основе, были изучены каталитические материалы на основе мезопористого углерода, модифицированного палладием.

Изотермы адсорбции-десорбции азота и распределение пор по размерам для синтезированных углеродных носителей СМК-1, СМК-3 и катализаторов на их основе показаны на рисунке 44. Изотермы относятся к типу IV (классификация IUPAC) с типичной петлей гистерезиса H1 при относительном давлении (P/P^0) 0,45-0,9, что соответствует капиллярной конденсации внутри пор [142] и указывает на мезопористую природу полученных образцов.

Как показано в Таблице 20, полученные мезопористые угли характеризуются очень высокими значениями удельной поверхности ($S_{\text{ВЕТ}}$). Это связано с большим количеством микропор, образующихся в процессе карбонизации поверхности. Кроме того, СМК-3 имеет больший общий объем пор по сравнению с СМК-1. В случае образца СМК-1 микропоры составляют почти половину всего объема пор.

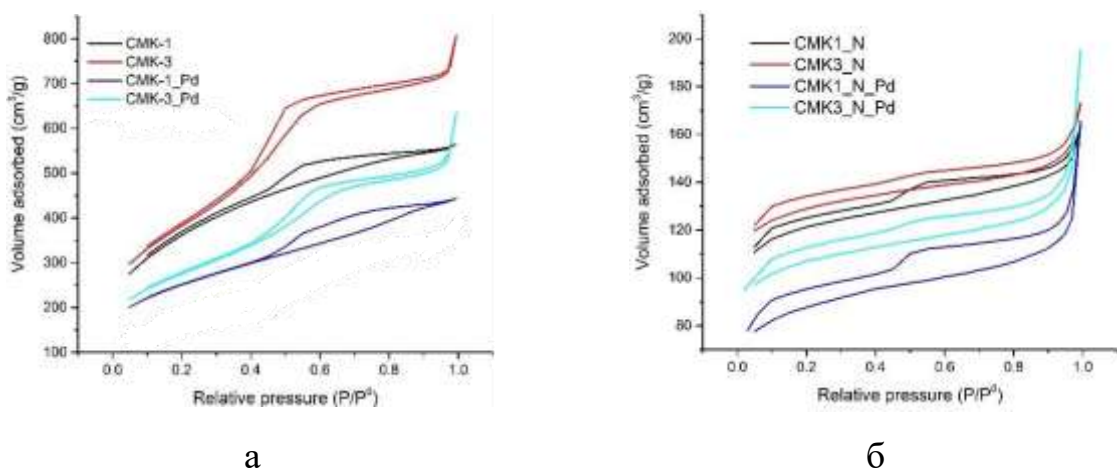


Рисунок 44 – Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота синтезированных углеродных материалов:
а – недопированных, б – допированных азотом.

Таблица 20 – Текстурные характеристики синтезированных углеродных материалов и катализаторов

Образец	Удельная площадь поверхности $S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	Объём пор, V_p , см ³ /г		Диаметр пор D_p , нм
		Общий	Микропор	
СМК-1	1245	0,78	0,40	3,4
СМК-3	1333	1,04	0,04	3,8
СМК-1_N	375	0,21	0,17	3,4
СМК-3_N	398	0,22	0,19	3,4
СМК-1_Pd	848	0,63	0,23	3,4
СМК-3_Pd	839	0,77	0,05	3,8
СМК-1_N_Pd	277	0,19	0,12	3,4
СМК-3_N_Pd	332	0,21	0,15	3,4

При допировании углеродных материалов азотом площадь поверхности уменьшается почти в 3 раза. Согласно исследованиям авторов [108], углеродный слой, полученный из полианалина, покрывает как внешнюю, так и внутреннюю поверхности пористой структуры СМК, что приводит к уменьшению площади поверхности.

Для недопированных и допированных образцов можно наблюдать значительные различия в распределении пор по размерам. Так, образцы СМК-1_N и СМК-3_N характеризуются узким распределением пор по размерам со средним размером 2 нм (рис. 45). При этом основной объём пор приходится именно на микропоры (80-85% от общего объёма пор), которые образовались в результате карбонизации углеродного прекурсора [143].

При нанесении металла значения $S_{\text{ВЕТ}}$ для всех образцов уменьшались: для недопированных образцов - на 32-37 %, для N-допированных - на 17-25 % [144].

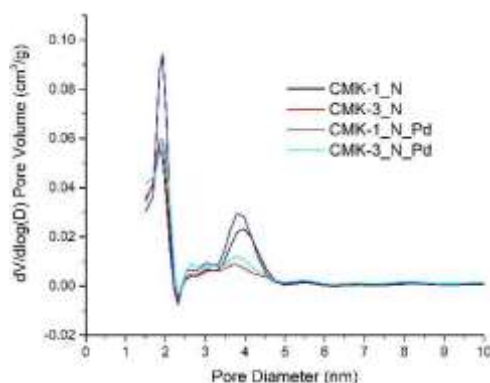


Рисунок 45 – Распределение пор исследуемых углеродных материалов по диаметру.

Наличие палладия в синтезированных катализаторах подтверждено рентгенофлуоресцентным анализом (РФЛА или XRF), результаты представлены на Рисунке 46.

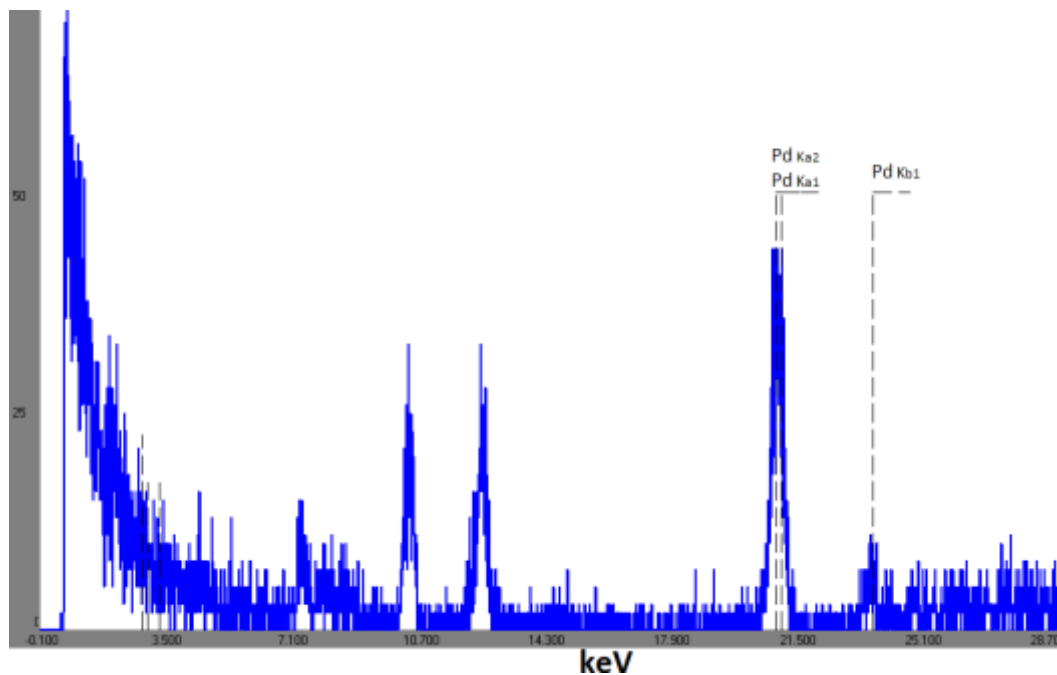


Рисунок 46 – Типичный РФЛА-спектр палладийсодержащих образцов СМК.

Спектр РФА для всех образцов палладийсодержащих катализаторов содержит только характерные для палладия сигналы электронных переходов.

Спектры КР, представленные на рисунке 47, дают дополнительную информацию о поверхности синтезированных углеродных материалов. Как показано, полоса D около 1300 см^{-1} и полоса G при 1590 см^{-1} характеризуют неупорядоченный углеродный пик и пик углерода графита соответственно [145], [124]. Для недопированных СМК-1 и СМК-3 характерны примерно

одинаковые отношения I_D/I_G (соответственно 0,68 и 0,70). Внедрение атомов азота в решетку углерода обычно сопровождается созданием дефектов. Поэтому для допированных образцов CMK-1_N и CMK-3_N наблюдается более высокое отношение I_D/I_G , что свидетельствует о менее упорядоченной структуре. При этом образец CMK-1_N характеризуется более высоким отношением ($I_D/I_G = 0,82$) по сравнению с CMK-3_N ($I_D/I_G = 0,72$), что связано с наличием большего количества дефектов и краевых атомов.

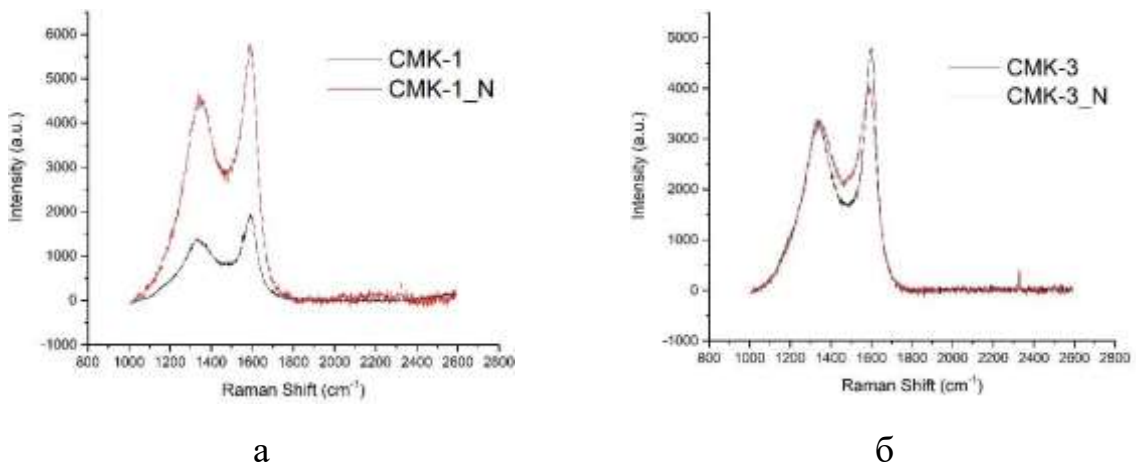


Рисунок 47 – Спектры КР синтезированных углеродных материалов:
а – типа CMK-1, б – типа CMK-3.

Кривые температурно-программированного восстановления (ТПВ) палладийсодержащих катализаторов представлены на рисунке 48.

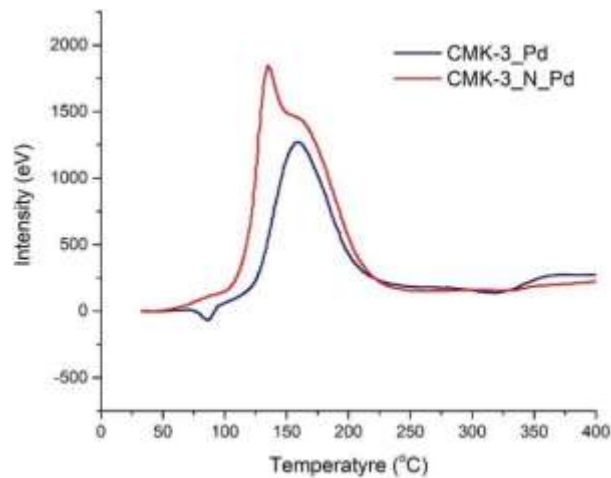


Рисунок 48 – Кривые термопрограммированного восстановления (ТПВ) палладийсодержащих катализаторов.

Анализ данных ТПВ для Pd-катализаторов (на рисунке 48 представлены профили только для СМК-3_Pd и СМК-3_N_Pd) показал, что катализаторы полностью восстанавливаются при 350 °С. Поэтому эту температуру использовали для активации (восстановления) образцов перед испытанием каталитической активности. На профилях ТПВ для палладиевых катализаторов, нанесенных на СМК-3 и СМК-3_N, следует отметить наличие небольшого отрицательного пика около 80 °С. Аналогичное выделение H₂ в интервале температур 50–100 °С связано с разложением образовавшегося гидроксида β-палладия. При анализе ТПВ [146] максимальное поглощение водорода происходит при температуре 150 °С, что свидетельствует о том, что частицы PdO на этих катализаторах легко восстанавливаются при относительно низких температурах [147].

Термическое разложение синтезированных Pd-содержащих катализаторов исследовали с помощью комбинированного дифференциально-термического и термогравиметрического анализа. На кривых (Рисунок 49) можно выделить две хорошо различимые области потери массы материалов: в интервале температур 100-120°C и 400-600°C. Незначительная потеря массы наблюдается в интервале 100-120°C и в основном связана с десорбцией воды с поверхности и пор носителя. Основная потеря массы наблюдалась в интервале температур 400-600°C за счет окисления углеродного носителя (Рисунок 49). При температурах выше 600°C дальнейшая потеря массы образцов не наблюдалась. Остаточная масса после анализа составила 5%.

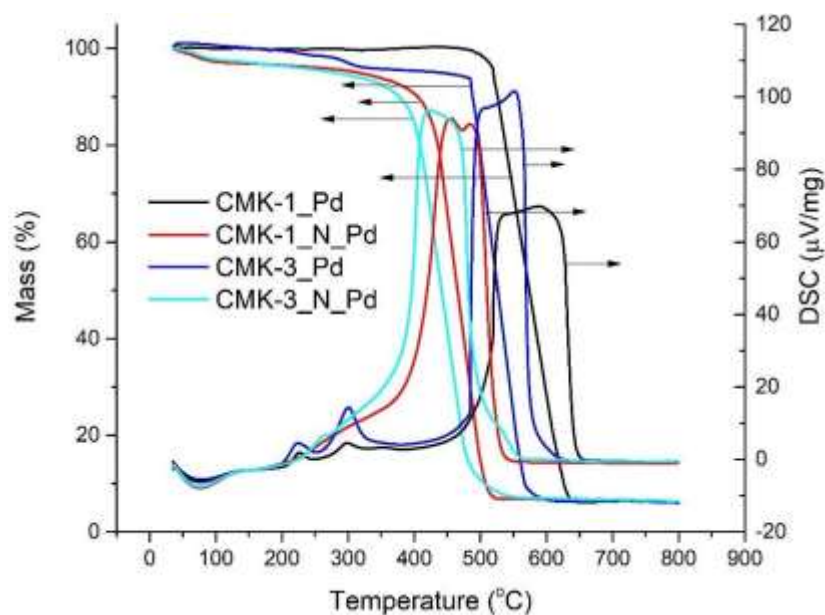


Рисунок 49 – Кривые комбинированного дифференциально-термического и термогравиметрического анализа Pd-содержащих материалов.

По данным дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) для всех образцов в воздушной атмосфере наблюдались экзотермические реакции, обусловленные окислением углерода. Для образцов на СМК-1 пиковые температуры ДСК наблюдались при $\sim 450^{\circ}\text{C}$, а для катализаторов на СМК-3 при $\sim 550^{\circ}\text{C}$. Более высокая температура окисления образцов, нанесенных на СМК-3, свидетельствует о более высокой стабильности его структуры. [148].

Электрохимический эксперимент проводили в режимах линейной и циклической вольтамперометрии. На рисунке 50 представлены линейные вольтамперограммы синтезированных образцов СМК, полученные с использованием вращающегося дискового электрода.

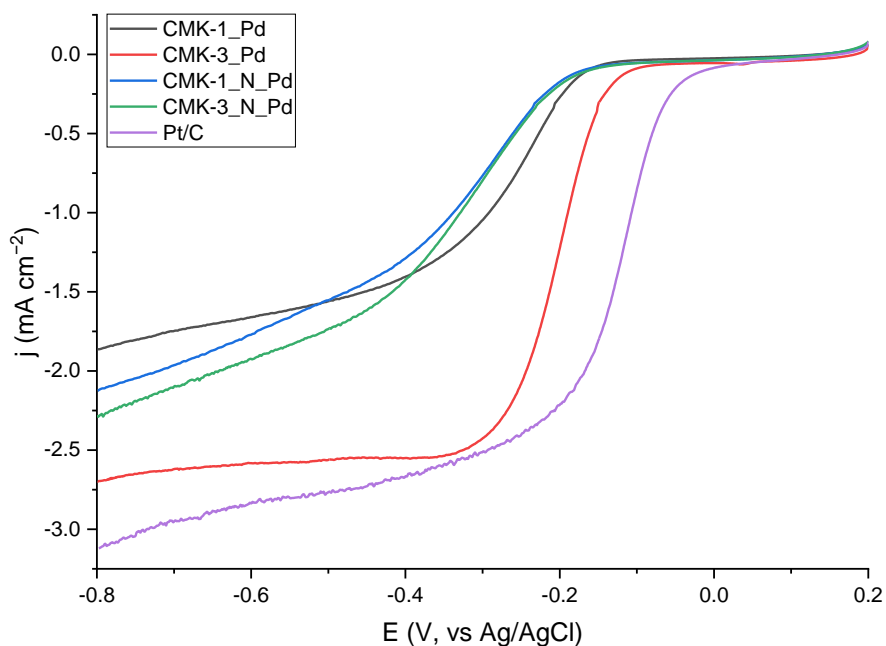


Рисунок 50 – Поляризационные кривые восстановления O_2 на электроде в насыщенном воздухом растворе KOH с концентрацией 0,1 М, скорость вращения электрода 1000 об/мин.

В таблице 21 приведены некоторые характеристики реакции электровосстановления кислорода из щелочного электролита, рассчитанные на основе поляризационных кривых.

Таблица 21 – Кинетические параметры ORR на катализаторе в растворе KOH.

Катализатор	$j_{\text{dif}} (-0,8 \text{ В}), \text{ mA/cm}^2$	$E^{1/2}, \text{ В}$	$E_{\text{onset}}, \text{ В}$
CMK-3_Pd	2,70	-0,20	-0,07
CMK-1_Pd	1,86	-0,25	-0,12
CMK-1_N_Pd	2,12	-0,27	-0,11
CMK-3_N_Pd	2,28	-0,29	-0,11

Установлено, что текстура CMK и способ их модификации сильно влияют на активность процесса электровосстановления кислорода. Катализатор CMK-3_Pd, характеризующийся длинными каналами сообщающихся пор (2D-гексагональная мезоструктура с морфологией взаимосвязанных стержней), обладает наибольшей активностью в исследуемом процессе по сравнению с другими синтезированными

катализаторами, в частности, с катализатором СМК-1_Pd. Это может быть связано преимущественно с хорошо упорядоченной мезопористой структурой, обеспечивающей быструю диффузию адсорбированного кислорода из раствора в объем катализатора и ускорение процесса электрохимического восстановления кислорода. Для катализатора СМК-1_Pd, характеризующегося трехмерной структурой пор (трехмерная кубическая мезоструктура), диффузия кислорода, вероятно, будет затруднена из-за низкой связанности пор. Это может быть связано с тем, что объем мезопор в СМК-3_Pd больше, чем в СМК-1_Pd, для которого также характерно наличие микропор [149-151]. По-видимому, транспорт кислорода через более крупные мезопоры катализатора СМК-3_Pd более интенсивен, что приводит к повышенной активности этого катализатора в реакции электровосстановления кислорода. Вероятно, участие микропор в транспорте кислорода в объем катализаторов типа СМК будет менее выражено.

Допирование азотом не привело к существенному увеличению активности в исследуемой реакции на исследованных мезопористых углеродных катализаторах. При этом активность катализаторов СМК-1_Pd и СМК-1_N_Pd сопоставима - разница между начальными потенциалами и потенциалами полуволены составляет около 0,02 В. Диффузионный ток при потенциалах ниже -0,6 В выше для азот- катализатор СМК-1_N_Pd допированный; при потенциале -0,8 В разница значений диффузионного тока для СМК-1_Pd и СМК-1_N_Pd составляет 0,26 мА/см². Активность СМК-3_Pd значительно выше, чем у СМК-3_N_Pd - разница между начальным потенциалом и потенциалом полуволены составляет около 0,04 и 0,09 В соответственно. При потенциале -0,8 В разница значений диффузионного тока для СМК-3_Pd и СМК-3_N_Pd составляет 0,42 мА/см². Таким образом, допирование этих материалов азотом при пиролизе полианилина приводит к блокированию пор и нарушению транспорта адсорбированного кислорода в объем катализаторов. Это приводит к снижению активности СМК,

допированных азотом, в реакции электровосстановления кислорода из щелочного электролита. Это более характерно для катализатора типа СМК-3.

На Рисунке 51 представлены зависимости в координатах уравнения Коутецкого-Левича для всех синтезированных катализаторов, полученные по данным восстановления кислорода при различных скоростях вращения дискового электрода в насыщенном кислородом 0,1 М растворе КОН.

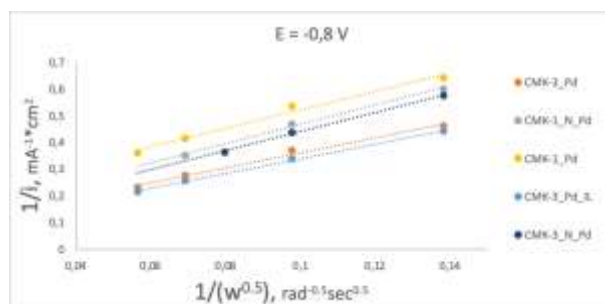


Рисунок 51 – Зависимости в координатах уравнения Коутецкого-Левича при потенциале - 0,8 мВ.

На Рисунке 52 представлена зависимость числа (n) переданных в реакции электронов от величины потенциала с использованием синтезированных катализаторов.

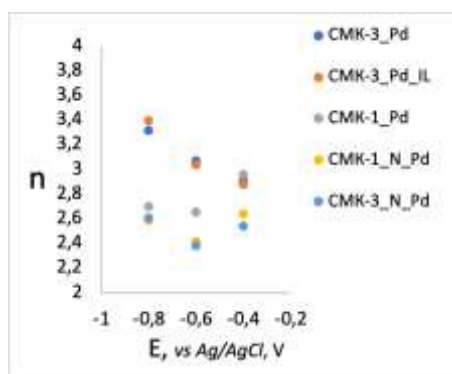


Рисунок 52 – Расчетное число электронов, переданных в реакции, по величине потенциала.

Зависимости в координатах уравнения Коутецкого-Левича имеют линейный вид, что косвенно подтверждает диффузионно-лимитирующую стадию процесса электровосстановления кислорода. Показано, что на катализаторе СМК-3_Pd электровосстановление кислорода при потенциале - 0,8 В характеризуется числом перенесенных электронов около 3,5. Это

указывает на низкий выход побочного продукта в виде иона HO_2^- и преимущественное образование воды в процессе реакции электровосстановления кислорода. При смещении потенциала в более положительную область число электронов, участвующих в реакции, уменьшается до 3, а вероятность образования HO_2^- возрастает. Для других исследованных катализаторов, в частности, допированных азотом, механизм близок к 2-электронному процессу при всех исследованных потенциалах, поэтому процесс восстановления кислорода на них будет осуществляться через промежуточное образование пероксида водорода.

Для оценки коррозионной стабильности наиболее эффективного катализатора электровосстановления кислорода был проведен эксперимент в режиме ЦВА в 0,1 М КОН, насыщенном кислородом. Проведено 1000 циклов в диапазоне потенциалов от 0,2 до $-0,95$ В в статическом режиме с разверткой потенциала 100 мВ/с. На рисунке 53 приведены сравнительные линейные вольтамперограммы для наиболее эффективного катализатора до и после проведения коррозионного испытания.

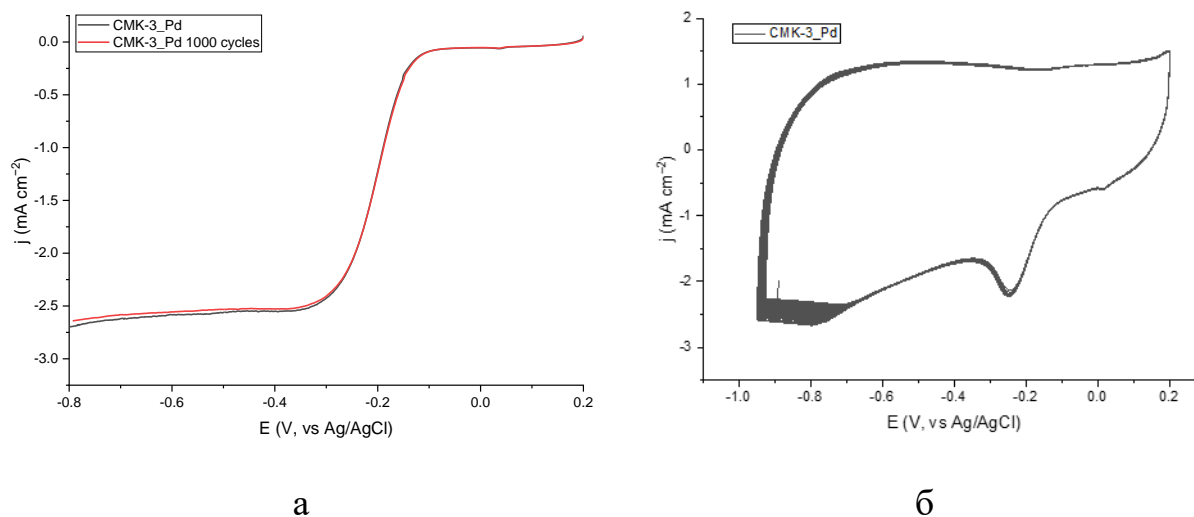


Рисунок 53 – Коррозионные испытания CMK-3_Pd:

а – ЛВА до и после 1000 циклов,

б – ЦВА в ходе коррозионных испытаний.

Установлено, что катализатор CMK-3_Pd характеризуется высокой коррозионной устойчивостью. После 1000 циклов потеря плотности тока в

диффузионной области не превышает 2 %. Показано, что после 1000 циклов потенциал полуволны остаётся практически неизменным.

Катализатор СМК-3_Pd, как самый активный из представленных, также был испытан в составе мембранно-электродного блока (МЭБ).

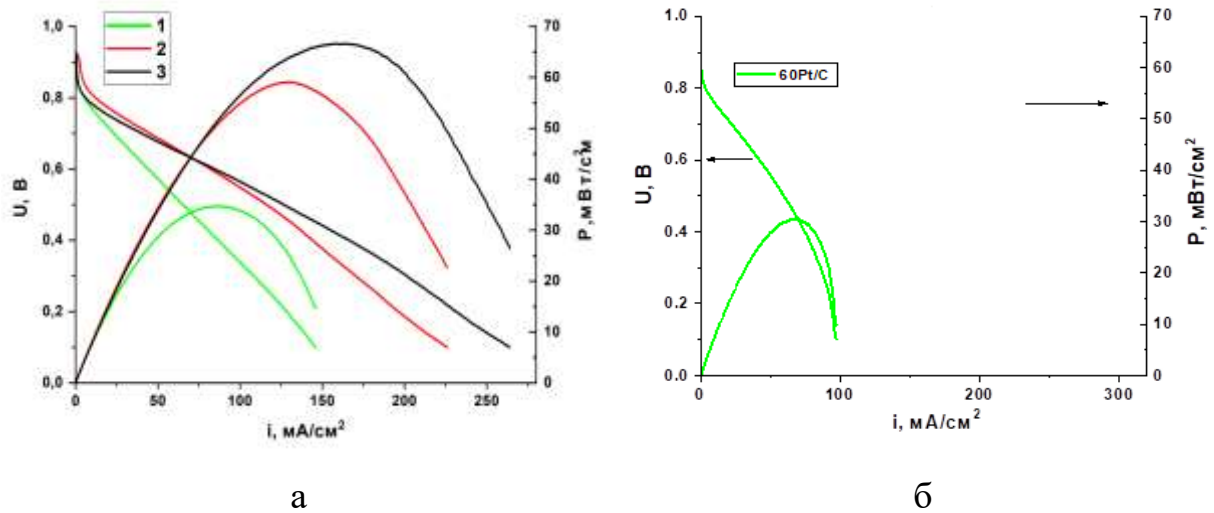


Рисунок 54 – Вольтамперные кривые и зависимость плотности мощности от плотности тока для МЭБ ЦТЭ с катодами на основе:

а - 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 – 60Pt/C (HiSPEC 9100) (0,5 мгPt/см²).

Важным характеристическим параметром ТЭ является максимальная (пиковая) плотность мощности. Величина P_{\max} обычно достигается в области высоких плотностей тока, отражает влияние основных источников потерь напряжения и, таким образом, характеризует эффективность работы ТЭ в целом. Как показано на рисунке 54, наиболее высокими P_{\max} обладают ТЭ при степени сжатия катода <10% и содержании катализатора 0,07 мгPd/см². Величина максимальной плотности мощности составила 67 мВт/см². Низкую плотность мощности ТЭ на основе платинового катодного катализатора (30 мВт/см²) можно объяснить эффектом блокировки поверхности платины используемым иономером. Это также объясняет повышенные потери напряжения ТЭ с платиновым катализатором уже в области низких плотностей

тока. Таким образом, по совокупности характеристик катализатор СМК-3_Pd превосходит коммерческий платиновый катализатор в составе мембранно-электродного блока H_2/O_2 ТЭ.

Выводы по седьмой главе:

Синтезированы катализаторы электрохимического восстановления кислорода из щелочного электролита на основе мезопористых углеродных материалов СМК-1 и СМК-3. Установлено, что допирование углеродного материала на основе СМК-1 азотом путем пиролиза полианилина приводит к увеличению диффузионного тока для палладийсодержащего катализатора СМК-1_N_Pd по сравнению с СМК-1_Pd. Для катализаторов на основе СМК-3, допированных азотом, наоборот, снижается эффективность процесса электрохимического восстановления кислорода из щелочного электролита. Можно сделать вывод, что при проведении допирования этого материала азотом происходит закупоривание пор продуктами пиролиза, приводящее и последующему ухудшению транспорта адсорбированного кислорода в объем катализатора. Электровосстановление кислорода из щелочного электролита при потенциале $-0,8$ В характеризуется числом перенесенных электронов около 3,5 на катализаторе СМК-3_Pd. Другие синтезированные катализаторы, в частности, допированные азотом, характеризуются механизмом, близким к 2-электронному процессу при всех исследованных потенциалах. При этом активность материалов на основе СМК в реакции электровосстановления кислорода из щелочного электролита будет зависеть не только от размера электрохимически активной поверхности катализаторов, но и от текстурных характеристик этих материалов.

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

Глава 8. СРАВНЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛУЧЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Для сравнения катализаторов, характеристики которых были определены с различными электродами сравнения (хлорсеребряный – ХС, оксидно-ртутный - ОР), вольтамперные характеристики были пересчитаны на один из общепринятых электродов сравнения - обратимый водородный электрод (RHE) [152]. Из приведённых характеристик наиболее значимой является потенциал полуволны. Для большей наглядности материалы отсортированы по этому показателю в Таблице 22.

Таблица 22. Кинетические и термодинамические характеристики материалов в РВК.

Эл-д	Катализатор	j_{dif} , мА/см ²	E_{onset} , В ($j = 0,1$ мА)	$E_{1/2}$, В	$E_{1/2}$, В vs RHE
ХС	Pt/C	3,12	-0,01	-0,12	0,84
ОР	Pt/C	2,63	0,02	-0,10	0,83
ОР	MWCNT_CoPc_CuPc_Pd	1,94	-0,05	-0,12	0,81
ХС	MWCNT_CoPc	2,71	-0,14	-0,19	0,77
ХС	MWCNT_CoPc_Pd	2,75	-0,12	-0,20	0,77
ХС	CMK-3_Pd	2,70	-0,11	-0,20	0,76
ХС	UDD_CoPc_Pd	2,35	-0,13	-0,22	0,74
ХС	GO_CoPc_Pd	2,27	-0,13	-0,22	0,74
ОР	MWCNT_CoPc_Ag	2,08	-0,11	-0,20	0,74
ХС	MWCNT_CuPc_Pd	1,92	-0,17	-0,25	0,72
ХС	CMK-1_Pd	1,86	-0,16	-0,25	0,71
ХС	GO	0,32	-0,15	-0,26	0,71
ХС	MWCNT_NiPc_Pd	2,89	-0,15	-0,27	0,70
ОР	MWCNT_CoPc_CuPc	1,98	-0,10	-0,24	0,69
ХС	CMK-1_N_Pd	2,12	-0,17	-0,28	0,69
ХС	CMK-3_N_Pd	2,28	-0,16	-0,30	0,67
ХС	GO_CuPc_Pd	1,16	-0,19	-0,30	0,66
ХС	MWCNT_CuPc	2,89	-0,22	-0,34	0,62
ОР	MWCNT_CuPc_Ag	1,67	-0,20	-0,31	0,62
ХС	UDD	1,43	-0,26	-0,37	0,59
ОР	MWCNT_CuPc_NiPc	1,75	-0,22	-0,35	0,59
ХС	MWCNT	1,20	-0,23	-0,38	0,58
ОР	MWCNT_CoPc_NiPc	2,28	-0,26	-0,36	0,58
ХС	MWCNT_NiPc	0,73	-0,32	-0,39	0,57
ОР	MWCNT_NiPc_Ag	1,74	-0,26	-0,39	0,55

Наибольшую каталитическую активность ($E_{1/2} > 0,75$ V, vs RHE) показали материалы MWCNT_CoPc_CuPc_Pd, MWCNT_CoPc, MWCNT_CoPc_Pd и СМК-3_Pd. Таким образом, наиболее активными модификаторами выступают продукты пиролиза хлорида палладия и фталоцианина кобальта.

На основе СЭМ-фотографий (Рисунки 21 и 37) можно утверждать, что частицы металлов или сплавов на этих катализаторах представлены в виде сферических частиц размером менее 200 нм, равномерно распределённых по поверхности носителя. Вероятно, более длительный процесс диспергирования смеси прекурсоров может повысить равномерность распределения и уменьшить размер получаемых металлических частиц. По своему составу частицы представляют собой моно- и полиметаллические частицы, что подтверждается данными РФА.

Сравнение лимитирующего тока с удельной площадью поверхности (Рисунок 55 и Таблица 23) не даёт прямой зависимости ввиду значительных различий в химическом составе углеродных материалов, но прослеживается общая тенденция к повышению плотности тока с ростом удельной поверхности.

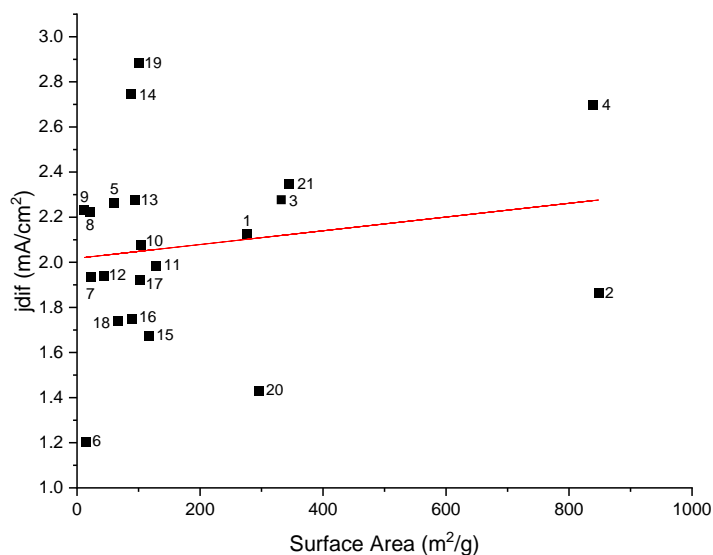


Рисунок 55 – Зависимость плотности диффузионного тока от удельной площади поверхности материала. Нумерация в соответствии с Таблицей 23.

Таблица 23 – Удельная поверхность и электрохимические характеристики материалов.

№	Образец	Удельная площадь поверхности, $S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	j_{diff} , мА/см ²	$E_{1/2}$, В vs RHE
1	СМК-1_N_Pd	277	2,12	0,69
2	СМК-1_Pd	848	1,86	0,71
3	СМК-3_N_Pd	332	2,28	0,67
4	СМК-3_Pd	839	2,70	0,76
5	GO_CoPc_Pd	60	2,27	0,74
6	MWCNT	15	1,20	0,58
7	MWCNT_Ag 10%	22	1,93	0,64
8	MWCNT_Ag 10% Pd 10%	21	2,22	0,73
9	MWCNT_Ag 20%	12	2,23	0,64
10	MWCNT_CoPc_Ag	104	2,08	0,74
11	MWCNT_CoPc_CuPc	129	1,98	0,69
12	MWCNT_CoPc_CuPc_Pd	43	1,94	0,81
13	MWCNT_CoPc_NiPc	94	2,28	0,58
14	MWCNT_CoPc_Pd	88	2,75	0,77
15	MWCNT_CuPc_Ag	117	1,67	0,62
16	MWCNT_CuPc_NiPc	89	1,75	0,59
17	MWCNT_CuPc_Pd	102	1,92	0,72
18	MWCNT_NiPc_Ag	66	1,74	0,55
19	MWCNT_NiPc_Pd	100	2,89	0,70
20	UDD	296	1,43	0,59
21	UDD_CoPc_Pd	345	2,35	0,74

Из результатов КР-спектromетрии (Рисунок 56 и Таблица 24) можно сделать вывод, что повышение упорядоченности носителя положительно

сказывается на величине плотности диффузионного тока, однако, снижение упорядоченности повышает потенциал полуволны реакции. Это явление может быть связано с образованием более активных реакционных центров на дефектных участках углеродных материалов, а также эффектами, связанными с допированием углеродного материала атомами азота.

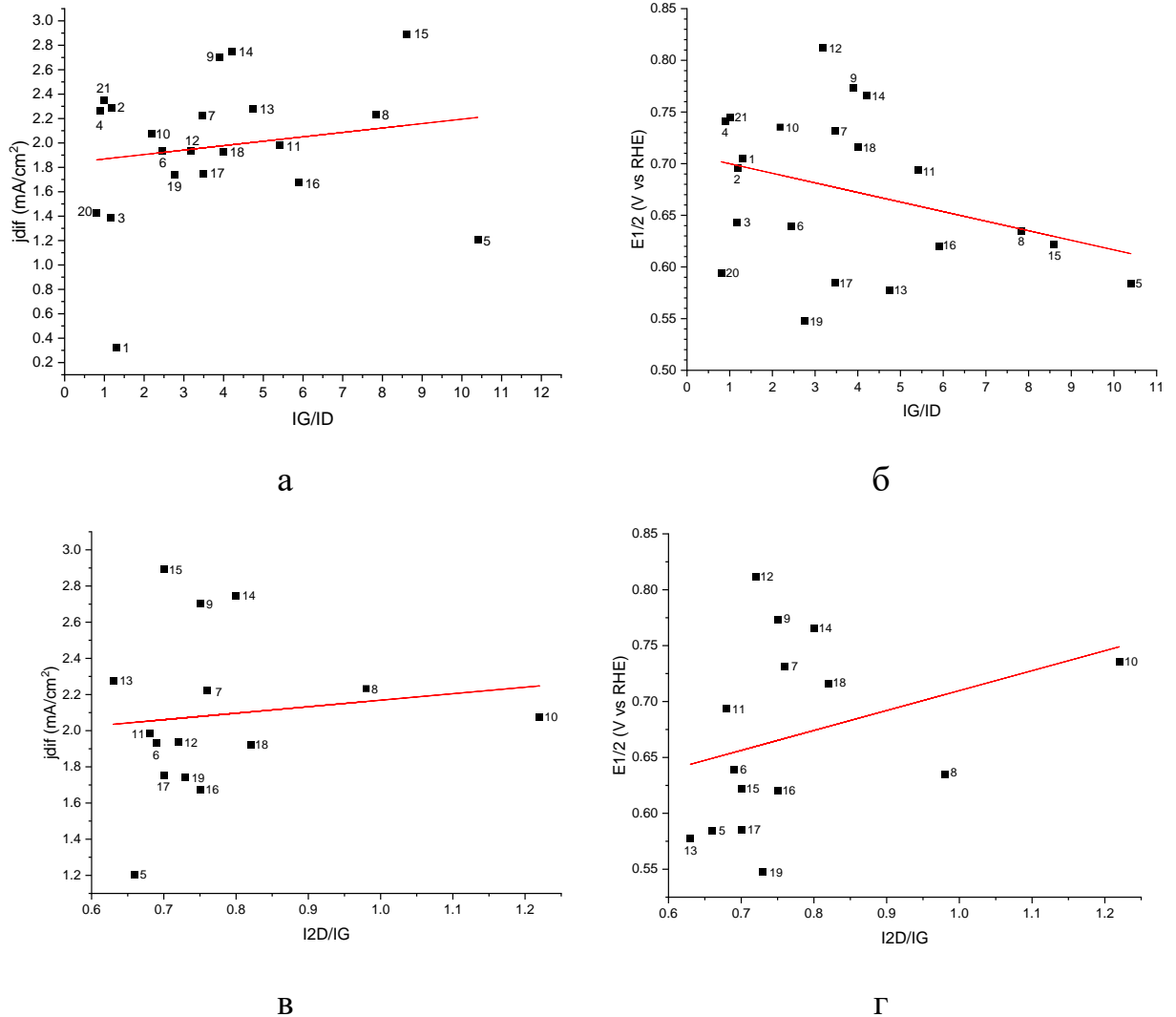


Рисунок 56 – Зависимости электрохимических характеристик от результатов КР-спектроскопии: а – $j_{\text{dif}}-I_G/I_D$, б – $E_{1/2}-I_G/I_D$, в – $j_{\text{dif}}-I_{2D}/I_G$, г – $E_{1/2}-I_{2D}/I_G$.
Нумерация в соответствии с Таблицей 24.

Таблица 24 – Результаты КР-спектроскопии и электрохимические свойства.

№	Sample	IG/ID	I2D/IG	j_{dif} , mA/cm ²	$E_{1/2}$, V vs RHE
1	GO	1,30	-	0,32	0,71
2	GO_Ag 10%	1,18	-	2,29	0,70
3	GO_Ag 20%	1,16	-	1,38	0,64
4	GO_CoPc_Pd	0,90	-	2,27	0,74
5	MWCNT	10,40	0,66	1,20	0,58
6	MWCNT_Ag 10%	2,45	0,69	1,93	0,64
7	MWCNT_Ag 10% Pd 10%	3,46	0,76	2,22	0,73
8	MWCNT_Ag 20%	7,83	0,98	2,23	0,64
9	MWCNT_CoPc	3,90	0,75	2,71	0,77
10	MWCNT_CoPc_Ag	2,18	1,22	2,08	0,74
11	MWCNT_CoPc_CuPc	5,41	0,68	1,98	0,69
12	MWCNT_CoPc_CuPc_Pd	3,18	0,72	1,94	0,81
13	MWCNT_CoPc_NiPc	4,74	0,63	2,28	0,58
14	MWCNT_CoPc_Pd	4,20	0,80	2,75	0,77
15	MWCNT_CuPc	8,60	0,70	2,89	0,62
16	MWCNT_CuPc_Ag	5,90	0,75	1,67	0,62
17	MWCNT_CuPc_NiPc	3,48	0,70	1,75	0,59
18	MWCNT_CuPc_Pd	4,00	0,82	1,92	0,72
19	MWCNT_NiPc_Ag	2,76	0,73	1,74	0,55
20	UDD	0,80	-	1,43	0,59
21	UDD_CoPc_Pd	1,00	-	2,35	0,74

Выводы по восьмой главе:

На основании физико-химических исследований установлено, что по совокупности характеристик наиболее подходящими материалами 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.

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 катализатора, а также способность самопроизвольного окисления хрома Cr^{+2} до Cr^{+3} , что согласуется с литературными данными. По электрокаталитической активности наилучшие показатели проявил кобальтсодержащий катализатор, который был выбран для дальнейшего практического изучения.

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

3. Результаты КР-спектроскопии 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. Катализатор MWCNT_CoPc_CuPc_Pd показал потенциал полувольты $E_{1/2} = -0,12$ 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. Катализатор СМК-3_Pd хоть и показал меньший потенциал полувольты $E_{1/2} = -0,20$, при испытании в условиях МЭБ показал характеристики, не уступающие платиновому электроду.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- ТЭ Топливный элемент
- RBK (ORR) Oxygen reduction reaction – реакция восстановления кислорода
- ROV (HOR) Реакция окисления водорода – Hydrogen oxidation reaction
- КПД Коэффициент полезного действия
- УНТ (CNT) Углеродные нанотрубки - Carbon nanotube
- UDD Ultradisperse diamond – Ультрадисперсные алмазы
- GO Graphene oxide – оксид графена
- DFT Density functional theory – теория функционала плотности
- LDA Local Density Approximation - приближение локальной плотности
- GGA Generalized Gradient Approximation - приближение обобщённого градиента
- MWCNT Multi-walled Carbon Nanotubes – многостенные углеродные нанотрубки
- БЭТ (BET) Брунауэр–Эммет–Теллер – Brunauer–Emmett–Teller
- ВЈН Barrett-Joynes-Halenda - Барретт-Джойнер-Халенда
- РФЛА (XRF) Рентгенофлуоресцентный анализ - X-ray fluorescence
- СЭМ (SEM) Сканирующая электронная микроскопия - Scanning Electron Microscopy
- РФЭС (XPS) Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия - X-ray photoelectron spectroscopy
- ЛВА Линейная вольтамерограмма
- ЦВА Циклическая вольтамперограмма
- МЭБ Мембранно-электродный блок
- ГДС Газодиффузионный слой
- КР Комбинационное рассеяние
- ТГА Термогравиметрический анализ
- РФА (XRD) Рентгенофазовый анализ – X-ray diffraction
- ТПВ Температурно-программированное восстановление

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Akbari E., Buntat Z. Benefits of using carbon nanotubes in fuel cells: a review //International Journal of Energy Research. – 2017. – Т. 41. – №. 1. – С. 92-102.
2. Ouyang J. Applications of carbon nanotubes and graphene for third-generation solar cells and fuel cells //Nano Materials Science. – 2019. – Т. 1. – №. 2. – С. 77-90.
3. Rathinavel S., Priyadharshini K., Panda D. A review on carbon nanotube: An overview of synthesis, properties, functionalization, characterization, and the application //Materials Science and Engineering: B. – 2021. – Т. 268. – С. 115095.
4. Krasnova A. et al. Differences in the electrochemical behavior of Vulcan XC-72 carbon black and glassy carbon after prolonged potential cycling //Electrochemistry Communications. – 2023. – Т. 155. – С. 107578.
5. Mani-Lata C., Hussakan C., Panomsuwan G. Fast and facile synthesis of Pt nanoparticles supported on ketjen black by solution plasma sputtering as bifunctional HER/ORR catalysts //Journal of Composites Science. – 2020. – Т. 4. – №. 3. – С. 121.
6. Ribeiro R. S. et al. Converting carbon black into an efficient and multi-site ORR electrocatalyst: the importance of bottom-up construction parameters //Nanoscale. – 2023. – Т. 15. – №. 46. – С. 18592-18602.
7. Tafete G. A., Thothadri G., Abera M. K. A review on carbon nanotube-based composites for electrocatalyst applications //Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2022. – Т. 30. – №. 11. – С. 1075-1083.
8. Gupta N., Gupta S. M., Sharma S. K. Carbon nanotubes: Synthesis, properties and engineering applications //Carbon Letters. – 2019. – Т. 29. – С. 419-447.
9. Романенко А. В., Симонов П. А. Углеродные материалы и их физико-химические свойства //Промышленный катализ в лекциях. – 2007. – №. 7. – С. 26-28.

10. Титов В. М., Анисичкин В. Ф., Мальков И. Ю. Исследование процесса синтеза ультрадисперсного алмаза в детонационных волнах //Физика горения и взрыва. – 1989. – Т. 25. – №. 3. – С. 117-126
11. Diederich F. et al. All-carbon molecules: evidence for the generation of cyclo [18] carbon from a stable organic precursor //Science. – 1989. – Т. 245. – №. 4922. – С. 1088-1090
12. Wang Z. et al. A new carbon solid made of the world's smallest caged fullerene C₂₀ //Physics Letters A. – 2001. – Т. 280. – №. 5-6. – С. 351-356.
13. Adjizian J. J. et al. Ab initio infrared vibrational modes for neutral and charged small fullerenes (C₂₀, C₂₄, C₂₆, C₂₈, C₃₀ and C₆₀) //Philosophical Transactions Of The Royal Society A: Mathematical, Physical And Engineering Sciences. – 2016. – Т. 374. – №. 2076. – С. 20150323.
14. Ахметов С. А. и др. Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа. – 2006.
15. Чеканова В. Д., Фиалков А. С. Стеклоуглерод. Получение, свойства, применение //Успехи химии. – 1971. – Т. 40. – №. 5. – С. 777-805
16. Qiu Y. et al. N-and S-doped mesoporous carbon as metal-free cathode catalysts for direct biorenewable alcohol fuel cells //Journal of Materials Chemistry A. – 2016. – Т. 4. – №. 1. – С. 83-95.
17. Spiegel R. J. Platinum and fuel cells //Transportation Research Part D: Transport and Environment. – 2004. – Т. 9. – №. 5. – С. 357-371.
18. Rodriguez-Reinoso F. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis //Carbon. – 1998. – Т. 36. – №. 3. – С. 159-175.
19. Vega-Cartagena M. et al. Silver–Palladium Electrodeposition on Unsupported Vulcan XC-72R for Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Media //ACS Applied Energy Materials. – 2019. – Т. 2. – №. 7. – С. 4664-4673.

20. Peña-Duarte A. et al. Iron Quantum Dots Electro-Assembling on Vulcan XC-72R: Hydrogen Peroxide Generation for Space Applications //ACS Applied Materials & Interfaces. – 2021. – T. 13. – №. 25. – C. 29585-29601.
21. Liu W. et al. Synergistic catalytic effects of MoO₂ and Vulcan carbon on the oxygen reduction reaction //New Journal of Chemistry. – 2021. – T. 45. – №. 5. – C. 2775-2780.
22. Duan X. et al. sp²/sp³ framework from diamond nanocrystals: a key bridge of carbonaceous structure to carbocatalysis //ACS Catalysis. – 2019. – T. 9. – №. 8. – C. 7494-7519.
23. Liu X. et al. One-step synthesis of shell/core structural boron and nitrogen co-doped graphitic carbon/nanodiamond as efficient electrocatalyst for the oxygen reduction reaction in alkaline media //Electrochimica Acta. – 2016. – T. 194. – C. 161-167.
24. Ramirez-Barria C. S. et al. Upgrading the properties of reduced graphene oxide and nitrogen-doped reduced graphene oxide produced by thermal reduction toward efficient ORR electrocatalysts //Nanomaterials. – 2019. – T. 9. – №. 12. – C. 1761.
25. Zhang M. et al. Ultrasound-assisted nitrogen and boron codoping of graphene oxide for efficient oxygen reduction reaction //ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2019. – T. 7. – №. 3. – C. 3434-3442.
26. Chakrabarty S. et al. Improved bi-functional ORR and OER catalytic activity of reduced graphene oxide supported ZnCo₂O₄ microsphere //International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – T. 44. – №. 3. – C. 1565-1578.
27. Gan J. et al. Mechanistic Understanding of Size-Dependent Oxygen Reduction Activity and Selectivity over Pt/CNT Nanocatalysts //European Journal of Inorganic Chemistry. – 2019. – T. 2019. – №. 27. – C. 3210-3217.

28. Jiang Y. et al. Doping sp² carbon to boost the activity for oxygen reduction in an acidic medium: a theoretical exploration //RSC advances. – 2016. – Т. 6. – №. 54. – С. 48498-48503.
29. Yang L. et al. Carbon-based metal-free ORR electrocatalysts for fuel cells: past, present, and future //Advanced Materials. – 2019. – Т. 31. – №. 13. – С. 1804799.
30. Jeon I. Y. et al. Edge-selectively sulfurized graphene nanoplatelets as efficient metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction: the electron spin effect //Advanced Materials. – 2013. – Т. 25. – №. 42. – С. 6138-6145.
31. Kakaei K., Esrafil M. D., Ehsani A. Oxygen reduction reaction //Interface Science and Technology. – Elsevier, 2019. – Т. 27. – С. 203-252.
32. Zhang M., Ma Z., Song H. Preparation and application of Fe-N co-doped GNR@ CNT cathode oxygen reduction reaction catalyst in microbial fuel cells //Nanomaterials. – 2021. – Т. 11. – №. 2. – С. 377.
33. Jeon J. et al. CoFeS₂@ CoS₂ Nanocubes Entangled with CNT for Efficient Bifunctional Performance for Oxygen Evolution and Oxygen Reduction Reactions //Nanomaterials. – 2022. – Т. 12. – №. 6. – С. 983.
34. Kumar A., Vashista V. K., Das D. K. Recent development on metal phthalocyanines based materials for energy conversion and storage applications //Coordination Chemistry Reviews. – 2021. – Т. 431. – С. 213678.
35. Kluson P. et al. Preparation, chemical modification and absorption properties of various phthalocyanines //Research on Chemical Intermediates. – 2009. – Т. 35. – С. 103-116.
36. Шандаков С. Д. и др. Допирование углеродных нанотрубок и графена //Вестник Кемеровского государственного университета. – 2015. – №. 2-5 (62). – С. 127-131.

37. Villa A., Dimitratos N. (ed.). Metal-free functionalized carbons in catalysis: synthesis, characterization and applications. – Royal Society of Chemistry, 2018. – T. 31.
38. Nayak L., Rahaman M., Giri R. Surface modification/functionalization of carbon materials by different techniques: An overview //Carbon-containing polymer composites. – 2019. – C. 65-98.
39. Sahoo N. G. et al. Effect of functionalized carbon nanotubes on molecular interaction and properties of polyurethane composites //Macromolecular chemistry and physics. – 2006. – T. 207. – №. 19. – C. 1773-1780.
40. Wang Y., Wu J., Wei F. A treatment method to give separated multi-walled carbon nanotubes with high purity, high crystallization and a large aspect ratio //Carbon. – 2003. – T. 41. – №. 15. – C. 2939-2948.
41. Park Y. S. et al. High yield purification of multiwalled carbon nanotubes by selective oxidation during thermal annealing //Carbon. – 2001. – T. 39. – №. 5. – C. 655-661.
42. Bonifazi D. et al. Microscopic and spectroscopic characterization of paintbrush-like single-walled carbon nanotubes //Nano letters. – 2006. – T. 6. – №. 7. – C. 1408-1414.
43. Jordan M. E. et al. Process for producing furnace black pigments : пат. 3383232 CIIIA. – 1968.
44. Wepasnick K. A. et al. Surface and structural characterization of multi-walled carbon nanotubes following different oxidative treatments //Carbon. – 2011. – T. 49. – №. 1. – C. 24-36.
45. Li C. et al. Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by air: benefits for electric double layer capacitors //Powder technology. – 2004. – T. 142. – №. 2-3. – C. 175-179.
46. Vennerberg D. C. et al. Oxidation behavior of multiwalled carbon nanotubes fluidized with ozone //ACS Applied Materials & Interfaces. – 2014. – T. 6. – №. 3. – C. 1835-1842.

47. Chen Z. et al. Cutting of single-walled carbon nanotubes by ozonolysis //The Journal of Physical Chemistry B. – 2006. – T. 110. – №. 24. – C. 11624-11627.
48. Peng K. et al. Room temperature functionalization of carbon nanotubes using an ozone/water vapor mixture //Carbon. – 2011. – T. 49. – №. 1. – C. 70-76.
49. Li W. et al. Effect of hydroxyl radical on the structure of multi-walled carbon nanotubes //Synthetic metals. – 2005. – T. 155. – №. 3. – C. 509-515.
50. Dubey R. et al. Functionalized carbon nanotubes: Synthesis, properties and applications in water purification, drug delivery, and material and biomedical sciences //Nanoscale Advances. – 2021. – T. 3. – №. 20. – C. 5722-5744.
51. Hu C. et al. Noncovalent functionalization of multi-walled carbon nanotubes with siloxane polyether copolymer //Materials Letters. – 2008. – T. 62. – №. 17-18. – C. 2585-2588.
52. Jiang L., Gao L., Sun J. Production of aqueous colloidal dispersions of carbon nanotubes //Journal of colloid and interface science. – 2003. – T. 260. – №. 1. – C. 89-94.
53. Tan S. H. et al. Functionalization of Multi-Walled Carbon Nanotubes with Poly (2-ethyl-2-oxazoline) //Macromolecular Symposia. – Weinheim : WILEY-VCH Verlag, 2007. – T. 249. – №. 1. – C. 270-275.
54. Steuerman D. W. et al. Interactions between conjugated polymers and single-walled carbon nanotubes //The Journal of Physical Chemistry B. – 2002. – T. 106. – №. 12. – C. 3124-3130.
55. Guldi D. M. Carbon nanotubes and related structures //Carbon Nanotubes and Related Structures: Synthesis, Characterization, Functionalization, and Applications. – 2010.
56. Kim J. K. et al. Encapsulation of organic active materials in carbon nanotubes for application to high-electrochemical-performance sodium

- batteries //Energy & Environmental Science. – 2016. – T. 9. – №. 4. – C. 1264-1269.
57. Czerw R. et al. Identification of electron donor states in N-doped carbon nanotubes //Nano letters. – 2001. – T. 1. – №. 9. – C. 457-460.
58. Latil S. et al. Mesoscopic transport in chemically doped carbon nanotubes //Physical Review Letters. – 2004. – T. 92. – №. 25. – C. 256805.
59. Lee D. H., Lee W. J., Kim S. O. Highly efficient vertical growth of wall-number-selected, N-doped carbon nanotube arrays //Nano letters. – 2009. – T. 9. – №. 4. – C. 1427-1432.
60. Lee J. M. et al. Selective electron-or hole-transport enhancement in bulk-heterojunction organic solar cells with N-or B-doped carbon nanotubes //Advanced Materials. – 2011. – T. 23. – №. 5. – C. 629-633.
61. Sun L. et al. Nitrogen-doped graphene with high nitrogen level via a one-step hydrothermal reaction of graphene oxide with urea for superior capacitive energy storage //Rsc Advances. – 2012. – T. 2. – №. 10. – C. 4498-4506.
62. Some S. et al. Highly air-stable phosphorus-doped n-type graphene field-effect transistors //Advanced materials. – 2012. – T. 24. – №. 40. – C. 5481-5486.
63. Alibart F. et al. High precision tuning of state for memristive devices by adaptable variation-tolerant algorithm //Nanotechnology. – 2012. – T. 23. – №. 7. – C. 075201.
64. Xu J. et al. Sulfur and nitrogen co-doped, few-layered graphene oxide as a highly efficient electrocatalyst for the oxygen-reduction reaction //ChemSusChem. – 2013. – T. 6. – №. 3. – C. 493-499.
65. Collins P. G. et al. Extreme oxygen sensitivity of electronic properties of carbon nanotubes //science. – 2000. – T. 287. – №. 5459. – C. 1801-1804.
66. Ghosh S. et al. Oxygen doping modifies near-infrared band gaps in fluorescent single-walled carbon nanotubes //Science. – 2010. – T. 330. – №. 6011. – C. 1656-1659.

67. Ma X. et al. Electronic structure and chemical nature of oxygen dopant states in carbon nanotubes //ACS nano. – 2014. – Т. 8. – №. 10. – С. 10782-10789.
68. Mohammadi F., Tavakol H. Synthesis of phosphorus doped carbon nanotubes using chemical vapor deposition //Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2018. – Т. 26. – №. 4. – С. 218-225.
69. Wang Z. et al. Phosphorus-doped reduced graphene oxide as an electrocatalyst counter electrode in dye-sensitized solar cells //Journal of Power Sources. – 2014. – Т. 263. – С. 246-251.
70. Patil I. M. et al. Nitrogen and sulphur co-doped multiwalled carbon nanotubes as an efficient electrocatalyst for improved oxygen electroreduction //Applied Surface Science. – 2018. – Т. 449. – С. 697-704.
71. Domínguez C. et al. Effect of N and S co-doping of multiwalled carbon nanotubes for the oxygen reduction //Electrochimica Acta. – 2015. – Т. 157. – С. 158-165.
72. Yun Y. S. et al. Effects of sulfur doping on graphene-based nanosheets for use as anode materials in lithium-ion batteries //Journal of Power Sources. – 2014. – Т. 262. – С. 79-85.
73. Капустина Н. А. и др. Кинетика реакции восстановления кислорода на кобальтсодержащих системах с низким содержанием платины //Электрохимическая энергетика. – 2007. – Т. 7. – №. 1. – С. 27-32.
74. Ruiz-Camacho B. et al. Pt and Pt–Ag nanoparticles supported on carbon nanotubes (CNT) for oxygen reduction reaction in alkaline medium //International Journal of Hydrogen Energy. – 2022. – Т. 47. – №. 70. – С. 30147-30159.
75. Linge J. M. et al. Oxygen reduction on silver catalysts electrodeposited on various nanocarbon supports //SN Applied Sciences. – 2021. – Т. 3. – С. 1-10.
76. Takenaka S. et al. Carbon nanotube-supported Pd–Co catalysts covered with silica layers as active and stable cathode catalysts for polymer electrolyte

- fuel cells //Catalysis Science & Technology. – 2013. – Т. 3. – №. 10. – С. 2723-2731.
77. Wang M. Q. et al. Platanus hispanica-inspired design of Co-carbon nanotube frameworks through chemical vapor deposition: a highly integrated hierarchical electrocatalyst for oxygen reduction reactions //Chemical Communications. – 2016. – Т. 52. – №. 88. – С. 12992-12995.
78. Shen J. et al. DFT study on the mechanism of the electrochemical reduction of CO₂ catalyzed by cobalt porphyrins //The Journal of Physical Chemistry C. – 2016. – Т. 120. – №. 29. – С. 15714-15721.
79. Ge B., Chen B., Li L. A DFT study on the relationship between local microstructure and oxygen reduction reaction activity over Fe-N₄ graphene //Materials Today Communications. – 2020. – Т. 25. – С. 101524.
80. Fu C. et al. DFT calculations: A powerful tool for better understanding of electrocatalytic oxygen reduction reactions on Pt-based metallic catalysts //Computational Materials Science. – 2019. – Т. 170. – С. 109202.
81. Ширяев А. К. Квантовая механика и квантовая химия //Учебно-методическое пособие. Самара: Самарский государственный технический университет. – 2010. – Т. 1.
82. Игнатов С. К. Квантово-химическое моделирование атомно-молекулярных процессов //Нижний Новгород: Издво НГУ. – 2019.
83. Фудзинага С. Метод молекулярных орбиталей. – М.: Мир, 1983. – Т. 461.
84. Ермаков А. И. Квантовая механика и квантовая химия: учебник и практикум для академического бакалавриата //Москва: Изд. Юрайт. – 2016. – С. 555.
85. Mineva T., Russo N., Toscano M. Self consistent reaction field theory of solvent effects in the framework of Gaussian density functional method //International Journal of Quantum Chemistry. – 1995. – Т. 56. – №. 6. – С. 663-668.

86. McClure J. P. et al. Sensitivity of density functional theory methodology for oxygen reduction reaction predictions on Fe–N₄-containing graphitic clusters //The Journal of Physical Chemistry C. – 2016. – T. 120. – №. 50. – C. 28545-28562.
87. Quílez-Bermejo J., Morallón E., Cazorla-Amorós D. On the deactivation of N-doped carbon materials active sites during oxygen reduction reaction //Carbon. – 2022. – T. 189. – C. 548-560.
88. Gao Q. A DFT study of the ORR on M–N₃ (M= Mn, Fe, Co, Ni, or Cu) co-doped graphene with moiety-patched defects //Ionics. – 2020. – T. 26. – №. 5. – C. 2453-2465.
89. Chen X., Hu R., Bai F. DFT study of the oxygen reduction reaction activity on Fe– N₄-patched carbon nanotubes: the influence of the diameter and length //Materials. – 2017. – T. 10. – №. 5. – C. 549.
90. Yu L. et al. Oxygen reduction reaction mechanism on nitrogen-doped graphene: A density functional theory study //Journal of Catalysis. – 2011. – T. 282. – №. 1. – C. 183-190.
91. Quílez-Bermejo J. et al. Towards understanding the active sites for the ORR in N-doped carbon materials through fine-tuning of nitrogen functionalities: an experimental and computational approach //Journal of Materials Chemistry A. – 2019. – T. 7. – №. 42. – C. 24239-24250.
92. Jin N. et al. A DFT study of oxygen reduction reaction mechanism over O-doped graphene-supported Pt₄, Pt₃Fe and Pt₃V alloy catalysts //International Journal of Hydrogen Energy. – 2015. – T. 40. – №. 15. – C. 5126-5134.
93. Liu K. et al. Electrochemical and computational study of oxygen reduction reaction on nonprecious transition metal/nitrogen doped carbon nanofibers in acid medium //The Journal of Physical Chemistry C. – 2016. – T. 120. – №. 3. – C. 1586-1596.

94. Frisch, M.; Trucks, G.; Schlegel, H.; Scuseria, G.; Robb, M.; Cheeseman, J.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G.A.; et al. Gaussian 09, Revision D. 01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, USA, 2009
95. Ghildina A. R. et al. Theoretical Study of the Mechanism and Kinetics of the Oxidation of Cyclopenta [a] Naphthalenyl Radical C₁₃H₉ with Molecular Oxygen //The Journal of Physical Chemistry A. – 2021. – T. 125. – №. 31. – C. 6796-6804.
96. Lee C., Yang W., Parr R. G. Development of the Colle-Salvetti cORRelation-energy formula into a functional of the electron density //Physical review B. – 1988. – T. 37. – №. 2. – C. 785.
97. Marenich A. V., Cramer C. J., Truhlar D. G. Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions //The Journal of Physical Chemistry B. – 2009. – T. 113. – №. 18. – C. 6378-6396.
98. Dursun S., Akay R. G., Yazici M. S. CVD graphene supported cobalt (II) phthalocyanine as cathode electrocatalyst for PEM fuel cells //International Journal of Hydrogen Energy. – 2020. – T. 45. – №. 60. – C. 34837-34844.
99. Kramm U. I. et al. On an easy way to prepare metal–nitrogen doped carbon with exclusive presence of MeN₄-type sites active for the ORR //Journal of the American Chemical Society. – 2016. – T. 138. – №. 2. – C. 635-640.
100. Liu J. et al. Central metal and ligand effects on oxygen electrocatalysis over 3d transition metal single-atom catalysts: A theoretical investigation //Chemical Engineering Journal. – 2022. – T. 427. – C. 132038.
101. Yang Y. et al. Understanding active sites and mechanism of oxygen reduction reaction on FeN₄-doped graphene from DFT study //International Journal of Hydrogen Energy. – 2020. – T. 45. – №. 31. – C. 15465-15475.
102. Wei P. et al. Porous N, B co-doped carbon nanotubes as efficient metal-free electrocatalysts for ORR and Zn-air batteries //Chemical Engineering Journal. – 2021. – T. 422. – C. 130134.

103. Vashchenko A. V., Kuzmin A. V., Shainyan B. A. Si-doped single-walled carbon nanotubes as potential catalysts for oxygen reduction reactions //Russian Journal of General Chemistry. – 2020. – T. 90. – C. 454-459.
104. Xue Z. et al. TMN4 complex embedded graphene as bifunctional electrocatalysts for high efficiency OER/ORR //Journal of Energy Chemistry. – 2021. – T. 55. – C. 437-443.
105. Wang W. et al. Highly active and stable Pt–Pd alloy catalysts synthesized by room-temperature electron reduction for oxygen reduction reaction //Advanced science. – 2017. – T. 4. – №. 4. – C. 1600486.
106. Tarasevich M. R., Davydova E. S. Nonplatinum cathodic catalysts for fuel cells with alkaline electrolyte //Russian Journal of Electrochemistry. – 2016. – T. 52. – C. 193-219.
107. Zeng W. J. et al. Annealing-temperature-dependent relation between alloying degree, particle size, and fuel cell performance of PtCo catalysts //Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2022. – T. 922. – C. 116728.
108. Wu D. et al. Construction of MoS₂/Si nanowire array heterojunction for ultrahigh-sensitivity gas sensor //Nanotechnology. – 2017. – T. 28. – №. 43. – C. 435503.
109. Shirley D. A. High-resolution X-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold //Physical Review B. – 1972. – T. 5. – №. 12. – C. 4709.
110. Koutecky J., Levich V. G. The use of a rotating disk electrode in the studies of electrochemical kinetics and electrolytic processes //Zh. Fiz. Khim. – 1958. – T. 32. – C. 1565-1575.
111. Vinogradov K. Y. et al. Density functional theory study of the oxygen reduction reaction mechanism on graphene doped with nitrogen and a transition metal //ACS omega. – 2022. – T. 7. – №. 8. – C. 7066-7073.
112. Vinogradov K. Y. et al. Quantum-Chemical Modeling of the Catalytic Activity of Graphene Doped with Metal Phthalocyanines in ORR //Catalysts. – 2022. – T. 12. – №. 7. – C. 786.

113. Liu W. et al. Single-atom dispersed Co–N–C catalyst: structure identification and performance for hydrogenative coupling of nitroarenes //Chemical science. – 2016. – T. 7. – №. 9. – C. 5758-5764.
114. Zhu C. et al. Hierarchically porous M–N–C (M= Co and Fe) single-atom electrocatalysts with robust MN_x active moieties enable enhanced ORR performance //Advanced Energy Materials. – 2018. – T. 8. – №. 29. – C. 1801956.
115. Liu F. et al. Bridging the homogeneous-heterogeneous divide: modeling spin for reactivity in single atom catalysis //Frontiers in chemistry. – 2019. – T. 7. – C. 219.
116. Poli R., Harvey J. N. Spin forbidden chemical reactions of transition metal compounds. New ideas and new computational challenges //Chemical Society Reviews. – 2003. – T. 32. – №. 1. – C. 1-8.
117. Meloni E. G., Ocone L. R., Block B. P. Phthalocyaninato (2--) chromium (III) phosphinates //Inorganic Chemistry. – 1967. – T. 6. – №. 2. – C. 424-425.
118. Bulanova A. V. et al. Effect of Modifying Carbon Materials with Metal Phthalocynines and Palladium on Their Catalytic Activity in ORR //Catalysts. – 2022. – T. 12. – №. 9. – C. 1013.
119. Sing K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984) //Pure and applied chemistry. – 1985. – T. 57. – №. 4. – C. 603-619.
120. Zhao Y. et al. Construction of Cu–Ce/graphene catalysts via a one-step hydrothermal method and their excellent CO catalytic oxidation performance //RSC advances. – 2018. – T. 8. – №. 3. – C. 1583-1592.
121. Li F. et al. Hydrogenation of phenol over Pt/CNTs: the effects of Pt loading and reaction solvents //Catalysts. – 2017. – T. 7. – №. 5. – C. 145.

122. Cho S. R., Cho H. G. Characterization of Black Carbon Collected from Candle Light and Automobile Exhaust Pipe //Journal of the Korean Chemical Society. – 2013. – T. 57. – №. 6. – C. 691-696.
123. Dennison J. R., Holtz M., Swain G. Raman spectroscopy of carbon materials //Spectroscopy. – 1996. – T. 11. – №. 8.
124. Jeon I. Y., Noh H. J., Baek J. B. Nitrogen-doped carbon nanomaterials: synthesis, characteristics and applications //Chemistry–An Asian Journal. – 2020. – T. 15. – №. 15. – C. 2282-2293.
125. Das A. et al. Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor //Nature nanotechnology. – 2008. – T. 3. – №. 4. – C. 210-215.
126. Lin Y. C., Lin C. Y., Chiu P. W. Controllable graphene N-doping with ammonia plasma //Applied Physics Letters. – 2010. – T. 96. – №. 13.
127. Wu J. et al. Electrocatalytic activity of nitrogen-doped graphene synthesized via a one-pot hydrothermal process towards oxygen reduction reaction //Journal of power sources. – 2013. – T. 227. – C. 185-190.
128. Thommes M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) //Pure and applied chemistry. – 2015. – T. 87. – №. 9-10. – C. 1051-1069.
129. Guo D. et al. Active sites of nitrogen-doped carbon materials for oxygen reduction reaction clarified using model catalysts //Science. – 2016. – T. 351. – №. 6271. – C. 361-365.
130. Rocha I. M. et al. Bifunctionality of the pyrone functional group in oxidized carbon nanotubes towards oxygen reduction reaction //Catalysis Science & Technology. – 2017. – T. 7. – №. 9. – C. 1868-1879.
131. Wu K. H., Wang D. W., Gentle I. R. Revisiting oxygen reduction reaction on oxidized and unzipped carbon nanotubes //Carbon. – 2015. – T. 81. – C. 295-304.

132. Zhang H. B. et al. Raman spectra of MWCNTs and MWCNT-based H₂-adsorbing system //Carbon. – 2002. – Т. 40. – №. 13. – С. 2429-2436.
133. Hronec M. et al. Carbon supported Pd–Cu catalysts for highly selective rearrangement of furfural to cyclopentanone //Applied Catalysis B: Environmental. – 2016. – Т. 181. – С. 210-219.
134. Pourali P. et al. The effect of temperature on antibacterial activity of biosynthesized silver nanoparticles //Biometals. – 2013. – Т. 26. – С. 189-196.
135. Matveev V. V. et al. Cobalt nanoparticles with preferential hcp structure: A confirmation by X-ray diffraction and NMR //Chemical Physics Letters. – 2006. – Т. 422. – №. 4-6. – С. 402-405.
136. Suarez S., Ramos-Moore E., Mücklich F. A high temperature X-ray diffraction study of the influence of MWCNTs on the thermal expansion of MWCNT/Ni composites //Carbon. – 2013. – Т. 51. – С. 404-409.
137. Theivasanthi T., Alagar M. X-ray diffraction studies of copper nanopowder //arXiv preprint arXiv:1003.6068. – 2010.
138. Yin Z. et al. Supported Pd–Cu bimetallic nanoparticles that have high activity for the electrochemical oxidation of methanol //Chemistry–A European Journal. – 2012. – Т. 18. – №. 16. – С. 4887-4893.
139. Yang Y. et al. Efficient electrocatalytic oxygen evolution on amorphous nickel–cobalt binary oxide nanoporous layers //ACS nano. – 2014. – Т. 8. – №. 9. – С. 9518-9523.
140. Hamonnet J. et al. Influence of carbon support on the pyrolysis of cobalt phthalocyanine for the efficient electroreduction of CO₂ //ACS Catalysis. – 2022. – Т. 12. – №. 23. – С. 14571-14581.
141. Лидин Р. А., Андреева Л. Л., Молочко В. А. Справочник по неорганической химии. – 1987.
142. Beck J. S. et al. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates //Journal of the American Chemical Society. – 1992. – Т. 114. – №. 27. – С. 10834-10843.

143. Liu Y. et al. Performance of mesoporous silicas (MCM-41 and SBA-15) and carbon (CMK-3) in the removal of gas-phase naphthalene: adsorption capacity, rate and regenerability //RSC advances. – 2016. – T. 6. – №. 25. – C. 21193-21203.
144. Calvillo L. et al. Synthesis and performance of platinum supported on ordered mesoporous carbons as catalyst for PEM fuel cells: effect of the surface chemistry of the support //International journal of hydrogen energy. – 2011. – T. 36. – №. 16. – C. 9805-9814.
145. Makal T. A. et al. Methane storage in advanced porous materials //Chemical Society Reviews. – 2012. – T. 41. – №. 23. – C. 7761-7779.
146. Ivashchenko N. A. et al. Preparation, characterization and catalytic activity of palladium nanoparticles embedded in the mesoporous silica matrices //World Journal of Nano Science and Engineering. – 2012. – T. 2. – №. 03. – C. 117.
147. Izadifard M., Achari G., Langford C. H. Application of photocatalysts and LED light sources in drinking water treatment //Catalysts. – 2013. – T. 3. – №. 3. – C. 726-743.
148. Arjmand M. et al. Effect of synthesis catalyst on structure of nitrogen-doped carbon nanotubes and electrical conductivity and electromagnetic interference shielding of their polymeric nanocomposites //Carbon. – 2016. – T. 98. – C. 358-372.
149. Solovyov L. A. et al. Framework characterization of mesostructured carbon CMK-1 by X-ray powder diffraction and electron microscopy //The Journal of Physical Chemistry B. – 2002. – T. 106. – №. 47. – C. 12198-12202.
150. Sakintuna B., Yürüm Y. Templated porous carbons: a review article //Industrial & engineering chemistry research. – 2005. – T. 44. – №. 9. – C. 2893-2902.
151. Kruk M. et al. Synthesis and characterization of hexagonally ordered carbon nanopipes //Chemistry of materials. – 2003. – T. 15. – №. 14. – C. 2815-2823.

152. Zhang W. et al. Enabling highly efficient electrocatalytic oxygen reduction and evolution reaction by established strong MnO/Co-support interaction //Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – T. 874. – C. 159965.