

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа
им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»

На правах рукописи

Голубцов Георгий Викторович

Синтез, структура и электрокаталитические свойства композитных
материалов на основе многослойных углеродных нанотрубок и оксидов
переходных металлов

1.4.14 «Кинетика и катализ»

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Научный руководитель
кандидат химических наук
Казакова Мария Александровна

Новосибирск – 2025

Оглавление

Введение.....	5
Глава 1. Литературный обзор.....	13
1.1 Роль катализатора в процессе синтеза углеродных нанотрубок.....	13
1.2 Модификация углеродных нанотрубок.....	20
1.2.1 Допирование структуры УНТ различными гетероатомами	20
1.2.2 Функционализация поверхности УНТ.....	25
1.2.3 Методы закрепления оксидных наночастиц в структуре углеродных нанотрубок.....	29
1.3 Электрохимические процессы, протекающие в топливных элементах и металл-воздушных батареях.....	33
1.4 Современные тенденции в разработке бифункциональных электрокатализаторов РВК/РОВ.....	42
1.5 Заключение к литературному обзору	56
Глава 2. Экспериментальная часть	58
2.1 Приготовление и охарактеризование катализаторов синтеза МУНТ	58
2.2 Получение МУНТ и N-МУНТ методом CVD этилена	60
2.3 Окислительная функционализация МУНТ	61
2.4 Получение композитных материалов на основе оксидных наночастиц и МУНТ с различным функциональным составом.....	61
2.5 Физико-химические методы исследования МУНТ и оксидных композитных материалов на их основе	62
2.6 Электрохимические измерения МУНТ и оксидных композитных материалов на их основе	64
Глава 3. Получение МУНТ с различной структурой и функциональным составом.....	68
3.1 Влияние состава катализатора на активность в процессе синтеза МУНТ и характеристики получаемых нанотрубок.....	68
3.1.1 Влияние состава катализатора синтеза МУНТ на его активность.....	68
3.1.2. Влияние состава катализатора на структурные характеристики МУНТ	76
3.1.3. Влияние состава катализатора на дефектность МУНТ.....	79
3.2 Функционализация МУНТ азот- и кислородсодержащими группами.....	82
3.2.1. Исследование влияние доли аммиака в реакционной смеси на активацию и активность катализатора 40% Fe ₂ Co/Al ₂ O ₃ в процессе синтеза МУНТ	82

3.2.2. Структурные характеристики и дефектность N-МУНТ в зависимости от условий синтеза и окислительной функционализации	85
3.3 Заключение к главе 3.....	97
Глава 4. Синтез, физико-химические и электрокаталитические свойства композитных материалов на основе МУНТ и одно-, двух- и трехкомпонентных оксидных наночастиц.	99
4.1 Композитные материалы на основе оксидных Fe_xCo_{1-x} наночастиц и МУНТ, модифицированных кислородсодержащими группами.....	99
4.1.1 Синтез и структурные характеристики оксидных образцов $Fe_xCo_{1-x}/МУНТ-O_x$.	99
4.1.2 Электрокаталитические свойства оксидных образцов $Fe_xCo_{1-x}/МУНТ-O_x$ в РВК и РОВ	108
4.1.3 Бифункциональная стабильность оксидных образцов $Fe_xCo_{1-x}/МУНТ-O_x$	112
4.2 Композитные материалы на основе оксидных $Fe_{0.5}Co_{0.5}$ наночастиц и МУНТ, модифицированных кислород- и азотсодержащими функциональными группами.....	114
4.2.1 Структурные характеристики оксидных образцов $Fe_{0.5}Co_{0.5}/N-МУНТ-O_x$	114
4.2.2. Электрокаталитические свойства оксидных образцов $Fe_{0.5}Co_{0.5}/N(\%)-МУНТ-O_x$ в РВК и РОВ	117
4.2.3 Влияние модификации МУНТ атомами азота на бифункциональную стабильность оксидных образцов $Fe_{0.5}Co_{0.5}/N-МУНТ-O_x$	121
4.3 Композитные материалы на основе одно-, двух- и трехкомпонентных оксидных Fe, Ni, Co наночастиц и МУНТ, модифицированных кислородсодержащими группами.....	124
4.3.1 Синтез и структурные характеристики одно-, двух- и трехкомпонентных оксидных образцов $FeNiCo/МУНТ-O_x$	124
4.3.2. Электрокаталитические свойства одно-, двух- и трехкомпонентных оксидных образцов $FeNiCo/МУНТ-O_x$ в РВК и РОВ	133
4.3.3. Бифункциональная стабильность оксидных образцов $FeNiCo/МУНТ-O_x$	138
4.4 Композитные материалы на основе одно-, двух- и трехкомпонентных оксидных Mn, Fe, Ni наночастиц и МУНТ, модифицированных кислородсодержащими группами.....	140
4.4.1 Синтез и структурные характеристики одно-, двух- и трехкомпонентных оксидных образцов $MnFeNi/МУНТ-O_x$	140
4.4.2. Электрокаталитические свойства одно-, двух- и трехкомпонентных оксидных образцов $MnFeNi/МУНТ-O_x$ в РВК и РОВ	148
4.4.3. Бифункциональная стабильность оксидных образцов $Mn_x(Fe_{0.3}Ni_{0.7})_{1-x}/МУНТ-O_x$	154

4.5. Заключение к главе 4.....	156
Выводы.....	160
Благодарности.....	162
Список сокращений и условных обозначений.....	163
Список публикаций по теме диссертации.....	165
Список литературы.....	167
Приложение 1 – Результаты исследования Fe-Мо и Со-Мо катализаторов, полученные с помощью метода <i>in situ</i> РФА на синхротронном излучении.....	189
Приложение 2 – Результаты определения содержания металлов в одно-, двух- и трехкомпонентных оксидных Fe, Ni, Со и Mn/(N-)МУНТ-Ох композитных материалах, полученные с помощью метода РФЛА.....	192
Приложение 3 – Расчет ионных форм, присутствующих в растворе нитрата Со (II), использованного для синтеза оксидного образца Со/МУНТ-Ох.....	195

Введение

Актуальность темы исследования

Решение глобальных энергетических и экологических проблем современности неразрывно связано с развитием технологий преобразования и хранения возобновляемой электрохимической энергии. Разработка таких электрохимических устройств, как обратимые топливные элементы и перезаряжаемые металл-воздушные батареи, привлекает большое внимание благодаря их безопасности, низкой стоимости и экологичности. Следует отметить, что практические характеристики данных устройств напрямую зависят от протекающих в них реакций электровосстановления кислорода (РВК) и электроокисления воды (РОВ). Кинетические ограничения этих реакций приводят к возникновению перенапряжений, что затрудняет зарядку/разрядку соответствующих устройств.

В настоящее время современные электрокатализаторы для РВК и РОВ представлены в основном системами на основе благородных металлов. В случае РВК высокую активность показали системы на основе платины, тогда как для РОВ – соединения рутения и иридия. Вместе с тем электрокатализаторы на основе благородных металлов имеют ряд недостатков, среди которых можно отметить низкую бифункциональную активность РВК/РОВ, высокую стоимость, а также способность легко и необратимо отравляться попутными газами, встречающимися в водородсодержащих смесях (CO , SO_2 , H_2S и т.д.). В связи с этим поиск высокоэффективных и стабильных бифункциональных электрокатализаторов, способных снизить перенапряжение, а также имеющих более низкую стоимость, является крайне важной и актуальной задачей.

Многочисленные исследования направлены на разработку электрокатализаторов на основе соединений переходных металлов и различных углеродных наноматериалов. Соединения переходных металлов по отдельности обладают благоприятной электрокаталитической активностью, однако часто характеризуются электропроводностью недостаточной, для достижения высоких плотностей тока. Углеродные наноматериалы, например, графен и углеродные нанотрубки (УНТ), напротив, характеризуются высокой электропроводностью и большой площадью поверхности, но имеют низкую электрокаталитическую активность. Таким образом, целенаправленная разработка композитных материалов, объединяющих в своем составе соединения переходных металлов и углеродные наноматериалы, позволит создать электрокатализаторы, сочетающие достоинства двух материалов.

Среди различных соединений переходных металлов оксидные системы представляют наибольший интерес в качестве бифункциональных катализаторов РВК/РОВ благодаря

варьируемой степени окисления металлов, что, как следствие, позволяет регулировать состав и морфологию активного компонента путем объединения нескольких переходных металлов в единую оксидную систему. Кроме того, оксиды переходных металлов могут образовывать различные кристаллические структуры, например, шпинели. Сосуществование тетраэдрических и октаэдрических позиций в структуре шпинели обеспечивает множество локаций для размещения катионов, а обмен положениями катионов приводит к образованию обращенных шпинельных структур с лучшими электрокаталитическими свойствами. В то же время УНТ хорошо зарекомендовали себя в качестве носителей для электрокатализаторов благодаря их превосходной электропроводности, высокой удельной поверхности и коррозионной стойкости при высоких приложенных потенциалах РОВ. Кроме того, структура УНТ может быть легко модифицирована введением гетероатомов, а также путем формирования различных типов поверхностных функциональных групп.

Степень разработанности темы исследования

Первые работы, в которых были предприняты попытки замены благородных металлов материалами на основе оксидов переходных металлов (Co, Ni, Fe и Mn) в качестве электрокатализаторов для РВК и РОВ, начались более полувека назад. Образцы, использованные в этих ранних исследованиях, представляли собой либо объемные оксиды, либо пленки, осажденные электрохимически. Чистота образцов и структурная однородность строго не контролировались, а характеристики в основном ограничивались электрохимическими измерениями. В целом эта область развивалась медленно, поскольку сообщалось только о феноменологических результатах. Последующие исследования оксидов переходных металлов в электрохимических реакциях позволили выявить два их основных недостатка. С одной стороны, их частицы склонны к агломерации, что уменьшает количество доступных активных центров, с другой стороны, оксиды переходных металлов обладают плохой электропроводностью, что затрудняет перенос электронов и снижает их каталитическую активность.

Достижения в области нанотехнологий в последние несколько десятилетий позволили установить, что количество электроактивных центров может быть увеличено путем синтеза наноструктурированных оксидных и углеродных материалов с заданными характеристиками. Так, в 2009 году впервые появилось сообщение о том, что массивы углеродных нанотрубок, допированных азотом, являются эффективным электрокатализатором для РВК в щелочной среде. Высокие электрокаталитические свойства были объяснены перераспределением заряда между атомами С и соседними гетероатомами N, что изменило режим адсорбции молекул кислорода, ослабив O–O связь. В последние несколько лет внимание мировой научной общественности обращено к разработке композитных материалов на основе оксидов

переходных металлов и углеродных наноматериалов. Основная задача в синтезе этих материалов заключается в объединении положительных характеристик различных компонентов, приводящих к формированию нового материала, обладающего улучшенными свойствами. Среди достоинств таких систем следует отметить большее количество доступных электроактивных центров, высокую собственную каталитическую активность и электропроводность, долговременную стабильность работы, что необходимо для получения высокопроизводительных бифункциональных электрокатализаторов РВК/РОВ в щелочной среде.

Согласно базе данных Scopus, за последние 10 лет из 4300 статей, в которых сообщается об использовании оксидов переходных металлов и углеродных нанотрубок в качестве электрокатализаторов, более 80% опубликованы после 2018 года. При этом основное количество публикаций приходится на 2023 год (683 статьи). Несмотря на большое количество исследований, проводимых в данной области, недостаточно внимания уделяется влиянию структуры (на разных уровнях) и химии поверхности УНТ на взаимодействие с оксидом металла и его роли в повышении каталитической активности. Кроме того, понимание природы синергетических эффектов, возникающих между различными оксидами переходных металлов и функционализированными УНТ, представляет отдельную научную проблему, требующую дальнейших исследовательских усилий.

Цель диссертационной работы – выявление закономерностей формирования одно-, двух- и трехкомпонентных композитных материалов на основе оксидов переходных металлов (Fe, Co, Ni, Mn) и многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ), функционализированных кислород- и/или азотсодержащими группами, и установление зависимостей «строение – электрокаталитические свойства» полученных материалов.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие **задачи**:

1. Сравнительное исследование влияния состава активного компонента катализатора роста МУНТ на его активность, а также структурные характеристики и дефектность синтезируемых на его основе нанотрубок. Выбор оптимального состава катализатора для получения серий образцов МУНТ и N-МУНТ с различным содержанием азота.

2. Выявление особенностей активации катализатора в процессе синтеза N-МУНТ из реакционной смеси с разной концентрацией аммиака.

3. Исследование влияния функционализации МУНТ кислород- и азотсодержащими группами на их дефектность, текстурные, структурные и электрокаталитические характеристики.

4. Получение серий одно-, двух- и трехкомпонентных катализаторов на основе оксидов переходных металлов (Fe, Co, Ni, Mn) и МУНТ, функционализированных кислород- и/или азотсодержащими группами, и установление закономерностей их формирования.

5. Исследование электрокаталитических свойств и стабильности одно-, двух- и трёхкомпонентных оксидных катализаторов Fe, Co, Ni, Mn/(N-)МУНТ-Ох в реакциях электровосстановления кислорода и электроокисления воды в щелочной среде. Выбор оптимальной каталитической системы.

Научная новизна

В диссертации представлено комплексное исследование, которое направлено на проработку различных аспектов, приводящих к улучшению активности и стабильности бифункциональных электрокатализаторов РВК/РОВ на основе оксидов переходных металлов и МУНТ. Научная новизна результатов проведенных исследований заключается в следующем:

1. Впервые получены данные о взаимосвязи между составом моно- (Fe, Co, Ni), би- (Fe–Co, Fe–Ni, Fe–Mo, Co–Ni, Co–Mo) и триметаллических (Fe–Co–Ni)/Al₂O₃ катализаторов, их активностью в процессе роста МУНТ и характеристиками МУНТ, синтезируемых на их основе. Определен оптимальный состав катализатора, позволяющий получать МУНТ с высоким выходом, узким распределением по диаметру и относительно низкой степенью дефектности.

2. Предложен оригинальный подход, приводящий к улучшению бифункциональной активности МУНТ в РВК/РОВ путем регулирования их структурных характеристик, дефектности и функционального состава. Данный подход основан на допировании МУНТ разным количеством азота в процессе синтеза и на их последующей окислительной обработке.

3. Впервые проведено систематическое исследование закономерностей формирования одно-, двух- и трехкомпонентных систем на основе оксидных частиц (Fe, Co, Ni, Mn) и МУНТ, модифицированных кислород- и/или азотсодержащими группами ((N-)МУНТ-Ох), которое позволило установить, что размер и распределение оксидных наночастиц в структуре нанотрубок (внутренние каналы/поверхность) зависит от типа и соотношения металлов в составе катализатора, а также функционального состава и дефектности МУНТ.

4. Впервые получены систематические данные о бифункциональной электрокаталитической активности и селективности одно-, двух- и трехкомпонентных оксидных образцов Fe, Co, Ni, Mn/(N-)МУНТ-Ох в РВК и РОВ в щелочной среде, измеренные в аналогичных условиях.

5. Впервые установлена взаимосвязь между условиями синтеза оксидных наночастиц, их фазовым составом, строением, размером и расположением в структуре (N-)МУНТ-Ох и их электрокаталитическими свойствами. Выявлены основные закономерности,

позволяющие прогнозировать электрокаталитическую активность и стабильность данных систем.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы заключается в установлении взаимосвязи между строением оксидных наночастиц (фазовый состав и структура) и функциональным составом МУНТ (кислород- и/или азотсодержащие группы) и выявлении влияния этих параметров на электрокаталитические свойства полученных композитных материалов в РВК и РОВ в щелочной среде. Проведенное исследование вносит вклад в развитие подходов к улучшению активности, селективности и стабильности электрокатализаторов РВК/РОВ, а установленные закономерности могут быть также использованы в качестве методических указаний для дизайна катализаторов других практически важных реакций.

Практическая значимость работы состоит в получении данных об активности моно- (Fe, Co, Ni), би- (Fe-Co, Fe-Ni, Fe-Mo, Co-Ni, Co-Mo) и триметаллических (Fe-Co-Ni)/Al₂O₃ катализаторов в реакции каталитического газофазного разложения (CVD) этилена, позволяющих получать МУНТ с высоким выходом. Синтезированные нанотрубки характеризуются высокой чистотой, низкой дефектностью и узким распределением по диаметру. МУНТ с заданными характеристиками могут быть использованы для синтеза широкого ряда композитных материалов. Предложены методики модификации структуры нанотрубок кислород- и/или азотсодержащими группами, обеспечивающие получение МУНТ с контролируемым функциональным составом для использования в качестве носителей катализаторов.

Результаты исследования электрокаталитических характеристик одно-, двух- и трехкомпонентных оксидных образцов Fe, Co, Ni, Mn/(N-)МУНТ-Ох в РВК и РОВ в щелочной среде позволили определить наиболее активные и стабильные в РВК/РОВ каталитические композиции, которые могут служить более экономичной альтернативой катализаторам на основе благородных металлов, используемым на данный момент в обратимых топливных элементах и металл-воздушных батареях.

Методология и методы исследования

Методология исследования включала в себя приготовление катализаторов роста МУНТ, отличающихся природой активного компонента, исследование структуры и фазового состава полученных катализаторов, а также их активации в различных реакционных условиях и синтез (N-)МУНТ на их основе, окислительную функциональную обработку (N-)МУНТ, синтез одно-, двух- и трехкомпонентных оксидных Fe, Co, Ni, Mn/(N-)МУНТ-Ох композитных материалов, их всестороннее исследование комплексом физико-химических методов и

электрокаталитические испытания полученных композитных материалов в РВК и РОВ в щелочной среде.

В рамках выполнения диссертационной работы использовались следующие подходы:

1. Получение серий моно- (Fe, Co, Ni), би- (Fe-Co, Fe-Ni, Fe-Mo, Co-Ni, Co-Mo) и триметаллических (Fe-Co-Ni)/Al₂O₃ катализаторов роста МУНТ осуществляли методом полимеризованных комплексных предшественников (метод Пекини).

2. Синтез МУНТ проводили методом CVD этилена на поверхности различных катализаторов. Получение МУНТ, модифицированных азотом (N-МУНТ), проводили на катализаторе 40 масс.% Fe₂Co/Al₂O₃ с использованием газовой смеси, содержащей аммиак и этилен. Варьирование содержания азота в составе N-МУНТ проводили путем изменения состава реакционной смеси (2-8 об.% NH₃ + 48-42 об.% C₂H₄ + 50 об.% Ar).

3. Окислительную обработку (N-)МУНТ проводили путем кипячения в избытке концентрированной азотной кислоты в течение 2-х часов.

4. Получение одно-, двух- и трехкомпонентных композитных материалов на основе наночастиц оксидов переходных металлов (Fe, Co, Ni, Mn) и МУНТ с разным функциональным составом проводили методом пропитки по влагоемкости окисленных (N-)МУНТ водными растворами солей соответствующих металлов с заданной концентрацией.

В качестве основных методов исследования катализаторов синтеза МУНТ использовали рентгенофлуоресцентный анализ (РФЛА), *ex situ* и *in situ* рентгенофазовый анализ (РФА) и низкотемпературную адсорбцию азота. МУНТ с различным функциональным составом, а также одно-, двух- и трехкомпонентные оксидные Fe, Co, Ni, Mn/(N-)МУНТ-Ох композитные материалы были исследованы такими методами, как спектроскопия комбинационного рассеяния (СКР), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), энергодисперсионный рентгеновский микроанализ (ЭДС), спектроскопия характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ), РФА, РФЛА, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) и низкотемпературная адсорбция азота. Электрохимические исследования активности, селективности и стабильности одно-, двух- и трехкомпонентных оксидных Fe, Co, Ni, Mn/(N-)МУНТ-Ох систем в РВК и РОВ проводили в модельном трехэлектродном реакторе в щелочной среде.

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты исследования влияния состава активного компонента катализатора на его производительность в процессе синтеза углеродных нанотрубок, а также на структуру и дефектность получаемых МУНТ.

2. Результаты исследования активации FeCo катализатора и его активности в реакции синтеза N-МУНТ из газовой смеси с разным содержанием аммиака.

3. Зависимость бифункциональной активности МУНТ в РВК и РОВ от их функционального состава, дефектности, структурных и текстурных характеристик.

4. Метод синтеза композитных материалов на основе смешанных оксидов переходных металлов (Fe, Co, Ni, Mn) и МУНТ, позволяющий в широком диапазоне варьировать состав оксидных частиц.

5. Зависимость структуры и фазового состава оксидных наночастиц, их размера и распределения в структуре МУНТ от условий синтеза композитных материалов.

6. Результаты исследования электрокаталитических характеристик Fe, Co, Ni, Mn/МУНТ композитных материалов в РВК и РОВ в щелочной среде в зависимости от типа оксидных частиц и функционального состава МУНТ, на основании которых определены наиболее активные и стабильные каталитические композиции, которые могут служить альтернативой катализаторам на основе благородных металлов.

Личный вклад автора

В ходе выполнения работы автором лично: приготовлены все моно-, би- и триметаллические (Fe, Co, Ni, Mo)/Al₂O₃ катализаторы роста МУНТ; проведена вся экспериментальная работа по определению каталитической активности образцов в процессе синтеза МУНТ; наработаны серии образцов МУНТ на основе различных типов катализаторов; отработана методика синтеза и получена серия образцов N-МУНТ с разным содержанием азота; проведены все эксперименты по окислительной функционализации образцов (N-)МУНТ; принято участие в приготовлении оксидных Fe, Co, Ni, Mn/(N-)МУНТ-Ох композитных материалов. Соискатель принимал непосредственное участие в обсуждении результатов электрохимических тестов, обработке первичных экспериментальных данных, интерпретации данных физико-химических методов, проведении анализа полученных результатов и представлении результатов работы на конференциях. Подготовка публикаций проводилась совместно с научным руководителем и соавторами.

Степень достоверности и апробация результатов исследования

Достоверность полученных в ходе работы результатов основана на применении современных подходов, используемых для приготовления, охарактеризования и исследования электрокаталитических свойств оксидных композитных материалов, а также воспроизводимости и согласованности экспериментальных данных между собой в различных экспериментах.

Результаты работы опубликованы в 6 статьях в высокорейтинговых рецензируемых научных журналах (Advanced Functional Materials, ChemSusChem, ChemElectroChem и др.), что свидетельствует о признании их достоверности научным сообществом. Также основные результаты работы представлены на 7 профильных конференциях российского и

международного уровня: 1. Третья Российская конференция «Графен: молекула и 2D-кристалл» (Новосибирск, 2019); 2. Третья Всероссийская научная конференция: «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов» (Новосибирск, 2020); 3. VI Школа-конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» (Новосибирск, 2022); 4. Вторая школа молодых ученых «Электрохимические устройства: процессы, материалы, технологии» (Новосибирск, 2022); 5. Четвертая Российская конференция «Графен: молекула и 2D-кристалл» (Новосибирск, 2023); 6. Третья школа молодых ученых «Электрохимические устройства: процессы, материалы, технологии» (Новосибирск, 2023); 7. Международная конференция «Нанюглерод и алмаз» (Санкт-Петербург, 2024).

Структура и объем работы

Настоящая работа состоит из введения, четырех глав, выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы и 3-х приложений. Работа изложена на 195 страницах, содержит 74 рисунка, 14 таблиц и 240 библиографических ссылок.

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Роль катализатора в процессе синтеза углеродных нанотрубок

На сегодняшний день известно несколько методов синтеза углеродных нанотрубок, которые в основном включают газофазные процессы. Обычно для производства УНТ используются три процедуры:

1. метод каталитического газофазного осаждения (CVD) [1];
2. метод лазерной абляции [2];
3. электродуговой разряд [3].

Изначально для синтеза УНТ использовались высокотемпературные методы синтеза, такие как лазерная абляция и дуговой разряд, но в настоящее время эти способы были успешно заменены низкотемпературными подходами, работающими при температуре ниже 800 °С (метод CVD). Метод каталитического газофазного осаждения позволяет контролировать различные параметры нанотрубок, такие как длина, внутренний и внешний диаметр, аспектное отношение и чистота. При оптимизации процесса роста углеродных нанотрубок методом CVD необходимо учитывать ряд факторов, влияющих на активность каталитических систем: химический состав активного компонента; тип используемого носителя; структура и морфология катализатора; способ приготовления и активации катализатора.

Синтез углеродных нанотрубок методом CVD представляет собой сложный многостадийный процесс, в котором катализатор выполняет несколько функций [4–6]:

1. участвует в разложении исходных соединений;
2. служит средой для растворения и диффузии атомов углерода;
3. образует межфазную границу, на которой происходит формирование углеродных отложений;
4. драматически понижает температуру отверждения отлагающегося вещества.

В качестве катализатора синтеза УНТ обычно выступают переходные металлы или их сплавы, поскольку именно они имеют наибольшую каталитическую активность в реакции разложения углеводородов, образуют карбиды, а также обладают способностью растворять в себе углерод, который диффундирует внутрь или по поверхности данных металлов [7]. При этом наибольшей активностью в процессе синтеза углеродных нанотрубок обладают 3d-металлы, такие как железо, кобальт и никель, что связано с их электронной конфигурацией. 3d-металлы имеют незаполненные d-орбитали, благодаря которым, они способны взаимодействовать с молекулой углеводорода, разрушая C-H связь и образовывать метастабильные карбиды MeC_x [8]. Deck с соавторами [9] сравнили каталитические свойства целого ряда металлов (Cr, Mn, Zn, Cd, Fe, Zr, Co, Ni, La, V, Ti, Cu и Gd) в фиксированных

условиях в реакции роста нанотрубок. Было выявлено, что Fe, Co, Ni также являются наиболее эффективными в процессе синтеза углеродных нанотрубок. Из анализа фазовых диаграмм авторы предположили, что эффективный рост нанотрубок происходит на наночастицах металлов, имеющих растворимость углерода порядка 1 ат.%, при этом формирование УНТ должно начинаться без образования каких-либо устойчивых карбидов.

Способность металла формировать карбиды является одним из определяющих факторов в процессе синтеза углеродных нанотрубок. Металлы, которые образуют устойчивые карбиды или имеют несколько карбидных фаз, обычно не активны в процессе CVD, поскольку карбиды препятствуют диффузии углерода через металлическую частицу или по ее поверхности, и, следовательно, препятствуют росту УНТ. Формирование слишком неустойчивых карбидов приводит к быстрой диффузии углерода по поверхности и, как следствие, к инкапсулированию металлической частицы, что также приводит к ее дезактивации. Следовательно, наибольшую каталитическую активность в процессе роста углеродных нанотрубок проявляют металлы со средней способностью формировать связи с углеродом. В работах [10; 11] была построена теоретическая модель разложения ацетилена на железосодержащем катализаторе, нанесенном на цеолит Y. Согласно построенной теоретической модели, при температурах 650-750 °C на катализаторе Fe/SiO₂:Al₂O₃ конкурируют процессы диффузии углерода через частицу катализатора и образование устойчивого слоя аморфного углерода на его поверхности (Рисунок 1.1).

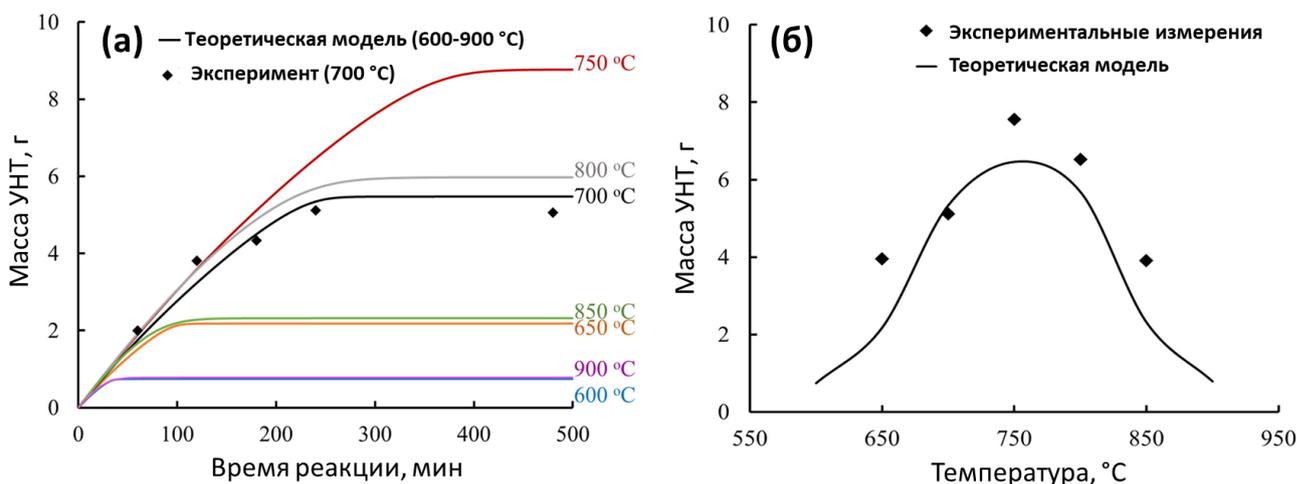


Рисунок 1.1 – Результаты теоретических расчетов и экспериментальных измерений массы УНТ в зависимости от: (а) – времени синтеза и температуры; (б) – температуры при времени синтеза 4 часа [10]

С ростом температуры скорость диффузии углерода через катализатор увеличивается, в результате чего наблюдается рост выхода УНТ и снижение содержания примеси аморфного углерода. С другой стороны, увеличение температуры выше 750 °C приводит к активному разложению C₂H₂ с образованием аморфных углеродных отложений, которые покрывают

катализатор, снижая тем самым его активность. В результате проведенных экспериментов было показано, что построенная модель хорошо предсказывает активность катализатора при различных температурах, в рамках которой наибольший выход УНТ наблюдается при температуре реакции 750 °С.

Однако, несмотря на схожую природу Fe, Co, Ni их каталитическая активность в реакции синтеза МУНТ, а также получаемые на их основе углеродные нанотрубки существенно различаются по структуре и морфологии. В процессе активации железосодержащих катализаторов в реакционных условиях, помимо металлических частиц, насыщенных углеродом, образуются частицы стабильного Fe₃C карбида, который обладает низкой активностью в реакции роста УНТ. Показано, что металлические Fe-содержащие частицы при температуре 750 °С способствуют образованию длинных (> 2 мкм) УНТ с полым каналом внутри них, тогда как Fe₃C приводит к образованию коротких (< 2 мкм) бамбукообразных УНТ [12]. Co и Ni не склонны к образованию стабильных карбидов, за счет чего катализаторы на их основе имеют высокую активность в синтезе УНТ [8]. Наиболее высокую скорость роста УНТ показывают никелевые катализаторы, что, по-видимому, связано со способностью Ni к разрыву C-C связей, а также с поверхностной диффузией углерода. С другой стороны, Co катализаторы позволяют получать УНТ с наименьшим диаметром.

В работе [13] были проведены сравнительные исследования каталитических свойств наночастиц железа, кобальта и никеля, закрепленных на оксиде кремния. Было показано, что катализаторы на основе Fe обеспечивают более интенсивный рост углеродных нанотрубок в интервале температур 580-1000 °С. В работах [14; 15] была исследована активность катализаторов на основе железа и кобальта в диапазоне температур 500-800 °С. Авторы делают выводы о том, что частицы Fe обладают большей активностью, по сравнению с наночастицами Co, но обеспечивают формирование более дефектной структуры нанотрубок. В работе [14], помимо железа и кобальта, проводили исследования катализаторов на основе никеля и меди. Однако было показано, что в реакционных условиях, используемых в исследовании, Ni в качестве активного компонента катализатора приводит в основном к формированию углеродных волокон, тогда как использование Cu – к образованию аморфных отложений углерода. В [16] проводили разложение CH₄ при температурах 700-900 °С на катализаторах Ni/MgO и Fe/MgO с содержанием активного компонента 20 масс. %. Показано, что никелевый катализатор способствует формированию углеродных нанотрубок диаметром 30-60 нм. В тех же условиях на железном катализаторе наблюдалось образование листов графена. В другой работе [17] показано, что разложение метана при 900 °С на железном катализаторе приводит к образованию более длинных (6.7 мкм) нанотрубок большего диаметра (5.1 нм) в сравнении с кобальтовым катализатором (1.0 мкм и 1.9 нм, соответственно). При этом Co--содержащий

катализатор способствует более активному зародышеобразованию УНТ, в то время как Fe-содержащий обеспечивает более продолжительный рост нанотрубки, о чем свидетельствует наличие более длинных УНТ.

Несмотря на высокую активность монометаллических Fe, Co, Ni катализаторов в процессе роста УНТ, они обладают рядом существенных недостатков. Как было отмечено выше, в условиях реакции синтеза УНТ железо образует высокостабильный карбид Fe_3C , который препятствует диффузии углерода через металлическую частицу. С другой стороны, кобальт и никель обладают высокой подвижностью при температурах выше 700 °С, что приводит к спеканию металлических частиц и дезактивации катализатора вследствие его закоксовывания. Использование в качестве активного компонента катализаторов синтеза МУНТ сплавных частиц, содержащих в своем составе несколько переходных металлов, являются более эффективными по сравнению с монометаллическими [4, 8]. Предполагается, что формирование сплавных систем оказывает существенное влияние на диффузию углерода по нескольким возможным причинам:

1. биметаллические системы (или системы с большим количеством металлов) обладают более низкой температурой плавления, в отличие от монометаллических, что приводит к повышению способности углерода растворяться в катализаторе;

2. наблюдается перестройка кристаллической решетки при формировании сплава (или твердого раствора). Может происходить изменение межплоскостных расстояний, что приводит к изменению скорости диффузии углерода через частицу;

3. введение нескольких компонентов может понижать энергию связывания атомов углерода с металлом, способствуя ускорению диффузии углерода через частицу.

В литературе хорошо изучены системы на основе Fe-Co [18–21]. Использование Fe-Co катализатора приводит к значительному увеличению выхода МУНТ по сравнению с монометаллическими Fe- и Co-содержащими катализаторами. Было показано, что наибольший выход МУНТ наблюдался при мольном соотношении металлов в активном компоненте, близком к $Fe:Co = 2:1$ [18]. В данном случае наблюдается формирование смешанной шпинели Fe_2CoO_4 , что было определено методом рентгенофазового анализа. Таким образом, все атомы активного компонента связаны в определенную структуру и благодаря этому гомогенно распределены в матрице носителя, что приводит к эффективному росту нанотрубок. При уменьшении содержания кобальта возможно формирование карбида железа (Fe_3C), что способствует существенному снижению выхода нанотрубок. Кроме того, отмечается, что за счет образования Fe_3C на железных частицах характерен рост коротких бамбукообразных МУНТ, в то время как Fe-Co частицы формируют протяженные МУНТ со свободным каналом [19].

В работе [22] было показано, что формирование активного компонента катализатора непосредственно в реакционной среде гораздо эффективнее, чем во время предобработки в восстановительной среде, поскольку позволяет получать нанотрубки с меньшим диаметром и числом слоев, а также с узким распределением по диаметру. На примере каталитических систем состава Fe/MgO или Fe-Co/MgO было показано, что обработка катализатора в токе чистого водорода приводит к образованию частиц активного компонента достаточно больших размеров (в среднем 15-20 нм) и к спеканию частиц носителя. Наблюдается достаточно большой разброс частиц по размерам, и, следовательно, широкое распределение УНТ по диаметрам, а также повышается их дефектность. При формировании частиц активного компонента непосредственно в реакционной среде наблюдается формирование более мелких каталитических частиц и, как следствие, сужение распределения нанотрубок по диаметру.

Использование Fe-Ni катализаторов приводит к росту МУНТ с большим внешним диаметром (> 20 нм) [23; 24], а при содержании никеля более 50% в составе катализатора наблюдается образование углеродных волокон [24]. В работе [25] исследовано влияние соотношения металлов в составе активного компонента катализатора 5 масс.% Fe-Ni/Al₂O₃ на выход и структуру получаемых УНТ. Соотношение металлов в составе активного компонента варьировали от чистого железа до чистого никеля. Нанотрубки получали из абсолютного этилового спирта, который распылялся над катализатором в течение 60 минут при температуре 900 °С. Было показано, что при содержании никеля в составе активного компонента выше 50% наблюдается образование углеродных волокон. Уменьшение содержания никеля в составе катализатора от 50 до 10% способствовало образованию МУНТ с внешним диаметром от 17 до 27 нм, соответственно. Наибольший выход МУНТ (68%), характеризующихся средним внешним диаметром 21.5 нм, наблюдался на катализаторе состава 5 масс.% Fe₈Ni₂/Al₂O₃.

Tsoufis T. и др. [26] изучили влияние содержания активного компонента в каталитической системе Fe-Ni/MgO, а также влияние температуры и времени реакции на выход и структуру получаемых углеродных нанотрубок. Содержание активного компонента варьировали от 1 до 50 масс.%, а соотношение металлов оставалось постоянным Fe:Ni=1:1. В качестве источника для роста УНТ использовали ацетилен, который подавался в смеси с азотом в отношении C₂H₂:N₂ = 1:9, активация катализатора происходила непосредственно в реакционной среде. Температуру реакции варьировали от 500 до 1000 °С, а время подачи газовой смеси от 2 до 60 минут. В результате исследования было обнаружено, что наибольший выход МУНТ ($>260\%$) наблюдался при содержании активного компонента 20-30 масс.% при температуре реакции 800 °С и времени обработки реакционной смесью 30 минут. Нанотрубки, полученные в данных условиях, обладают низкой дефектностью (соотношение I_D/I_G для МУНТ, полученных на катализаторах с содержанием активного компонента 20, 25 и 30 масс.%,

составляет 0.87, 0.64 и 0.74, соответственно). Однако наименьшую дефектностью ($I_D/I_G = 0.33$) имели углеродные нанотрубки, полученные на 2 масс.% FeNi катализаторе в течение 30 минут синтеза при температуре 900 °С, при этом выход УНТ составил 80%.

Chiang W.-H. и Sankaran R. M [27] предприняли попытку получить однослойные углеродные нанотрубки (ОУНТ) путем синтеза частиц Fe-Ni катализатора размером 2 нм методом разложения соответствующих металлоценов в микроплазменном реакторе. Затем полученный катализатор вводили в печь, нагретую до 600-700 °С, в потоке ацетилена и водорода. В результате исследования было выяснено, что выход УНТ на исследуемых катализаторах сопоставим. Однако увеличение содержания Fe в катализаторе приводит к росту содержания МУНТ в продуктах реакции, в то время как на монометаллическом Ni катализаторе образуются преимущественно ОУНТ. Авторы объясняют данное поведение более высокой растворимостью углерода в железных частицах, что обеспечивает формирование большего количества осажденного углерода и, соответственно, приводит к росту МУНТ.

Также в литературе широко описаны Fe, Co, Ni системы промотированные Mo. Добавление молибдена оказывает влияние на взаимодействие активного компонента с носителем и, таким образом, приводит к более высокой дисперсности активного компонента, препятствуя его спеканию [28]. В то же время Mo способствует образованию из углеводородов ароматических структур, которые работают как структурные единицы для роста УНТ. Кроме того, предполагается, что за счет высокой растворимости углерода в молибдене данный металл выступает в качестве накопителя углерода и дополнительного источника углерода в процессе роста нанотрубок [29].

В работе [30] было проведено исследование влияния промотирования монометаллических Fe, Co, Ni/MgO катализаторов молибденом на их активность в реакции роста УНТ. Показано, что добавление молибдена в Fe/MgO препятствует образованию фазы Fe_2MgO_4 , которая не активна в процессе роста УНТ, за счет чего наблюдается увеличение выхода УНТ. Кроме того, для биметаллических FeMo/MgO и NiMo/MgO характерно получение УНТ с меньшим средним диаметром в сравнении с монометаллическими катализаторами (с 40 и 44 нм до 23 и 14 нм для Fe, Ni и FeMo, NiMo образцов, соответственно). Исследование полученных МУНТ методом КР спектроскопии показало, что добавление Mo в монометаллические Fe, Co, Ni/MgO катализаторы приводит к уменьшению дефектности получаемых на них МУНТ. Наименьшей дефектностью характеризуются УНТ, синтезированные на Fe и FeMo образцах, $I_G/I_D = 2.18$ и 3.74, соответственно.

H. Yoshida и др. методом *in situ* ПЭМ исследовали роль молибдена в Fe-Mo катализаторе, нанесенном на кристаллический кремний [31; 32]. При нагреве катализатора до 600 °С наблюдалось формирование фазы Fe_3O_4 . После введения смеси ацетилена с водородом

наблюдалось образование карбида железа Fe_3C , который практически не разлагается на углерод и чистое железо. Также образуется Fe_2SiO_4 , который неактивен в процессе роста УНТ. При добавлении в систему молибдена (28.7 ат.%) выход УНТ увеличивается в 3 раза по сравнению с чистым железом. Наблюдалось образование фазы $\text{Fe}_{3-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$, которая переходит в процессе CVD в Fe_3C , $(\text{FeMo})_{23}\text{C}_6$ и небольшое количество фазы $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$. При этом $(\text{FeMo})_{23}\text{C}_6$ фаза, являющаяся стабильной до 800 °С, выступает как катализатор, а ее номинальный состав описывается как $\text{Fe}_{21}\text{Mo}_2\text{C}_6$. Дальнейшее увеличение содержания Мо приводит к росту фазы $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$, которая не является активной в процессе синтеза УНТ. Таким образом, авторы объясняют более высокую активность Мо-содержащих катализаторов тем, что молибден предотвращает образование силиката, а также образует карбид $(\text{FeMo})_{23}\text{C}_6$, активный в процессе роста МУНТ.

Авторы [33] исследовали активность катализаторов Мо-Со/МgО с различным мольным соотношением Мо и Со в реакции синтеза МУНТ. Было показано, что каталитические системы, на основе чистого кобальта (Со/МgО), не содержащие Мо, при температурах реакции 823-923 К способствуют получению МУНТ с внешним диаметром 7-27 нм. Дальнейшее повышение температуры приводит к дезактивации монометаллического катализатора. В случае Мо-содержащих катализаторов (Мо-Со/МgО) наблюдается формирование тонких УНТ (2-5 стенок), образование которых начинается при температуре выше 923 К и проходит без дезактивации катализатора. В случае системы: $\text{Mo}_{0.025}\text{Co}_{0.05}\text{Mg}_{0.925}\text{O}$ (Мо:Со=1:2) были получены тонкие трубки с внешним диаметром 3-10 нм. В то же время системы $\text{Mo}_{0.1}\text{Co}_{0.4}\text{Mg}_{0.5}\text{O}$ (Мо:Со=1:4), $\text{Mo}_{0.4}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.5}\text{O}$ (Мо:Со=4:1) при температуре ниже 923 К работают хуже, чем системы без молибдена – $\text{Co}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}$. При температуре выше 923 К активность катализаторов $\text{Mo}_{0.1}\text{Co}_{0.4}\text{Mg}_{0.5}\text{O}$ и $\text{Mo}_{0.4}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.5}\text{O}$ в реакции разложения метана увеличивается за счет того, что Мо предотвращает дезактивацию $\text{Co}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}$ катализатора. Образование Mo_2C в частицах катализатора играет важную роль в предотвращении отложения углерода на частицах катализатора. Термическая стабильность Mo_2C , возможно, способствует стабильному росту УНТ с хорошей степенью кристалличности при высоких температурах. В работе был сделан вывод о влиянии Мо на активность катализаторов в реакции роста МУНТ двумя путями: 1) снижение каталитической активности в процессе диссоциации CH_4 и 2) образование в процессе синтеза МУНТ карбида Мо (Mo_2C), стабильного при высоких температурах, который предотвращает дезактивацию Мо-Со/МgО катализатора.

Из анализа литературных данных следует, что Fe, Со, Ni являются наиболее активными металлами в процессе синтеза УНТ методом CVD. Тем не менее, в виде монометаллических катализаторов они имеют ряд недостатков, снижающих их эффективность. Использование сплавных систем, содержащих 2 и более металла, приводит к значительному улучшению как

активности катализаторов, так и качества получаемых на их основе УНТ. Так, Co и Ni в биметаллических катализаторах Fe-Co и Fe-Ni, образуя сплавные частицы с железом, препятствуют формированию стабильного карбида Fe₃C, не активного в реакции роста нанотрубок. Добавление Mo в состав катализаторов на основе Fe, Co и Ni улучшает дисперсность и стабильность каталитических частиц при высоких температурах, что приводит к получению УНТ с узким распределением по диаметру. Таким образом, использование сплавных систем и варьирование соотношения металлов активного компонента катализатора позволяет не только достигать высоких выходов УНТ, но и регулировать их структурные характеристики.

1.2 Модификация углеродных нанотрубок

Несмотря на уникальные электронные, механические и структурные свойства УНТ, они обладают рядом недостатков, таких как склонность к образованию агломератов и низкая устойчивость их дисперсий в растворителях, что ограничивает их применение для разработки композитных материалов, используемых для различных приложений. Введение функциональных групп в структуру нанотрубок позволяет преодолеть данные ограничения и дополнительно управлять характеристиками УНТ [34]. Модификацию углеродных структур разделяют на два типа [35; 36]:

- допирование, в процессе которого происходит формирование sp³-дефектов и/или замещение атомов углерода в кристаллической решетке;
- поверхностная модификация, которая заключается в прививке функциональных групп с образованием ковалентной связи с поверхностью углеродной структуры или в адсорбции соединений на ее поверхности.

При этом настройка химического состава поверхности УНТ позволяет управлять их диспергируемостью и сорбционными свойствами, а введение гетероатомов в структуру нанотрубок дает возможность дополнительно регулировать их электронные свойства.

1.2.1 Допирование структуры УНТ различными гетероатомами

Допирование УНТ различными гетероатомами (N, B, P, S и т.д) способствует поляризации соседних атомов углерода за счет разной электроотрицательности, что приводит к изменению электронной структуры нанотрубки [37]. Известно, что B и N являются наиболее перспективными элементами для допирования углеродных нанотрубок с точки зрения сохранения геометрии и структурных свойств УНТ за счет близких значений длин связи B-C (1.5 Å), N-C (1.41 Å) и C-C (1.42 Å) [36]. Более того, введение B и N оказывает значительное влияние на распределение электронной плотности нанотрубок и тем самым способствует формированию каталитически активных центров. При этом бор способствует снижению уровня

Ферми и увеличению дырочной проводимости УНТ [35]. В то же время введение атомов азота в структуру УНТ приводит к росту электронной проводимости за счет наличия большего числа электронов у азота по сравнению с углеродом [38]. Дополнительно неподеленная пара электронов в азоте и π -электроны УНТ образуют р- π -сопряжение, что приводит к увеличению числа носителей заряда и, соответственно, росту электропроводности нанотрубок.

С другой стороны, внедрение атомов азота в нанотрубки может приводить к образованию дефектов в их структуре. Так, N-УНТ могут иметь в своей структуре ряд различных азотсодержащих форм (Рисунок 1.2) [39], основными из которых являются:

- графитная (N_G , азот замещает атом углерода в структуре графенового листа и связан с тремя атомами углерода);
- пиридиновая (N_{pyrid} , азот связан с двумя атомами углерода в шестиугольном фрагменте структуры графенового листа);
- пиррольная (N_{pyrr} , азот связан с двумя атомами углерода в пятиугольном фрагменте структуры графенового листа);
- оксидная (N_{Ox} , азот, связанный с кислородом).

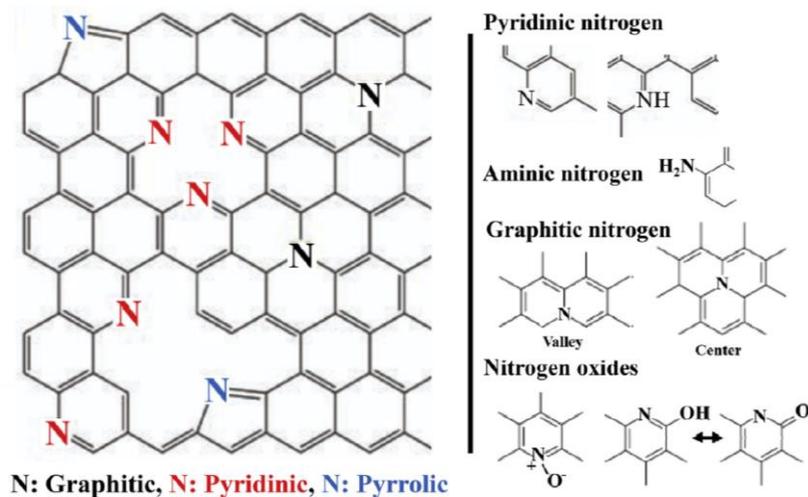


Рисунок 1.2 – Типы азотсодержащих групп в графеновом слое, допированном азотом [39]

Образование пиридиновой или пиррольной группы сопровождается образованием углеродной вакансии рядом с атомом азота, таким образом, формируя дополнительные дефекты в структуре УНТ. Исследование структуры азотированного графена методом спектроскопии комбинационного рассеяния [40] показало, что введение азота приводит значительному разупорядочению углеродной структуры. При увеличении содержания азота от 0 (чистый графен) до 2.9 ат.% соотношение I_D/I_G изменяется от 0.26 до 2.1, что свидетельствует о значительном снижении кристалличности графена. Следует отметить, что морфология N-УНТ также заметно отличается от чистых нанотрубок. N-УНТ, особенно с высоким содержанием

азота, имеют, так называемую, «бамбукообразную» структуру, которая заключается в наличии «перетяжек» внутри канала (Рисунок 1.3) [39].

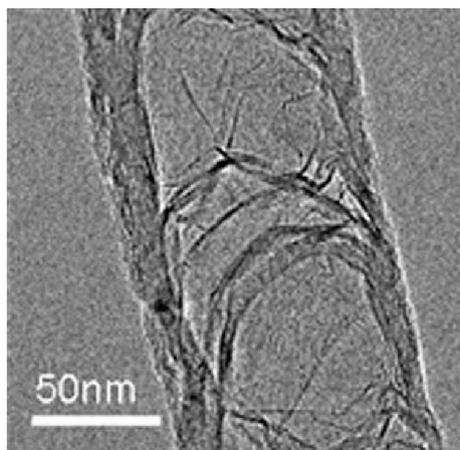


Рисунок 1.3 – Изображение ПЭМ характерной структуры N-УНТ [39]

Было показано, что в перетяжках наблюдается повышенное содержание азота, что, по-видимому, и приводит к искривлению и обрыву стенок (Рисунок 1.4) [41].

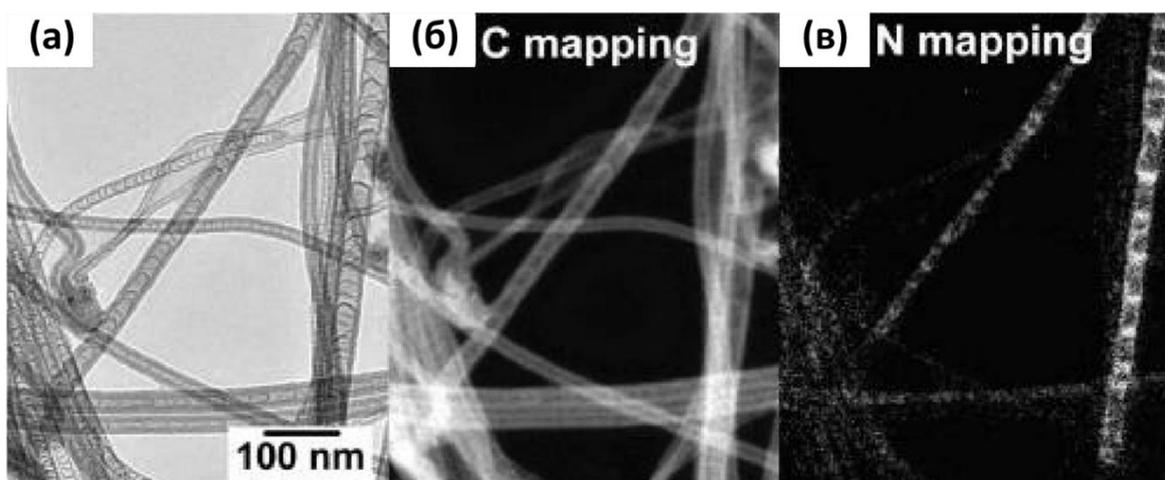


Рисунок 1.4 – Изображения ПЭМ азотированных УНТ: (а) – исходное изображение; (б) – с C-картированием; (в) – с N-картированием [41]

Основными способами получения азотсодержащих углеродных материалов являются стандартные методы, такие как CVD, дуговой разряд, лазерная абляция [42; 43], с тем отличием, что помимо углеродного предшественника дополнительно используются азотсодержащие соединений, такие как аммиак [44], ацетонитрил [45], имидазол [46], меланин [47] и др. Также широко исследуется применение материалов на основе биомассы для синтеза азотсодержащих углеродных структур [48; 49]. В качестве предшественников углеродных структур могут использоваться самые разнообразные объекты, такие как чайные листья, скорлупа кокосовых орехов, стебли чеснока, зеленые водоросли и др. Использование биомассы является экологически чистым и экономически выгодным методом по сравнению с другими

подходами. Однако биомасса зачастую содержит мало азота или вообще не содержит его, поэтому требуется второй источник азота. Также данным методом сложно точно контролировать структуру материала и содержание азота. В частности, дальнейшей оптимизации требуют степень графитизации, структура и морфология углеродного материала, полученного из биомассы. Более того, состав углеродного материала, приготовленного из одного и того же предшественника биомассы, может существенно различаться, что говорит о низкой воспроизводимости подхода синтеза азотсодержащих углеродных материалов с использованием биомассы.

В работе [50] получали вертикальные массивы N-УНТ методом CVD метана с добавлением аммиака. Было показано, что увеличение содержания аммиака в реакционной смеси с 2.5 до 20 об.% привело к росту содержания азота в получаемых нанотрубках с 3.3 до 4.7 ат.% и вместе с тем наблюдалось увеличение среднего диаметра УНТ и числа перемычек внутри их каналов. Похожий результат был получен в работе [51], в которой N-УНТ получали методом CVD смеси толуола с бензиламином или ацетонитрилом с разным соотношением. Увеличение отношения азота к углероду (N/C) в реакционной смеси от 1/140 до 1/2 приводит к изменению содержания азота в N-УНТ от 0.1 до 3 ат.%. Также методом РФЭС было показано, что при низком содержании азота в реакционной смеси, полученные N-УНТ содержат одинаковое количество различных форм азота (N_{pyrid} , N_{pyrr} , N_Q), тогда как при высоком содержании азота в реакционной смеси наблюдается преобладание пиридиновых и графитных групп. В работе [52], при варьировании содержания аммиака от 25 до 75 об.% в реакционной смеси с этиленом, также наблюдается преобладание N_{pyrid} и N_Q над другими формами азота. Кроме того, сравнение соотношения полос I_D/I_G и I_{2D}/I_D для всех образцов позволяет сделать вывод, что при увеличении содержания азота в структуре нанотрубки от 1.7 до 7.3 ат.% наблюдается увеличение дефектности N-УНТ. Кроме того, полученный результат подтверждается данными измерения электропроводности, значения которой не превышают 6.3 См/см для N-УНТ, в то время как для УНТ проводимость выше и составляет 14.8 См/см.

В работе [53] получали графен, модифицированный азотом, с использованием таких источников азота как аммиак, пиррол и анилин. Была выявлена зависимость между содержанием азота и соотношением азотсодержащих групп в структуре графена от условий синтеза и используемого азотсодержащего соединения. Так, прокаливание графена в атмосфере аммиака обеспечило введение 5.2 – 5.6 ат.% азота в структуру графена; при этом сообщается, что температура прокалывания оказывала значительное влияние на соотношение азотсодержащих форм. В интервале температур от 550 до 850 °C наблюдалось преобладание N_{pyrid} , содержание которого с ростом температуры изменялось от 3.48 до 4.03 ат.%, соответственно, тогда как вклад N_{pyrr} и N_Q , независимо от температуры обработки, находился

ниже 1 ат.%. Увеличение температуры до 1000 °С способствовало снижению содержания пиридинового азота до 0.96 ат.%, а также образованию пиррольного и графитного азота, вклад которых составил 2.76 и 1.12 ат.%, соответственно. Модификация структуры графена азотом с использованием пиррола (Ppy/RG-O) и анилина (PANi/RG-O) привела к введению 6.60 и 7.36 ат.% азота, соответственно, при этом в структуре практически отсутствует N_Q , а N_{pyrid} и $N_{\text{рут}}$ присутствуют в равном соотношении, около 3 ат.%. Также были исследованы электрокаталитические характеристики полученных образцов в реакции восстановления кислорода (РВК) в щелочной среде. Сообщается, что образец, полученный в среде аммиака при 1000 °С, показывает лучшую активность в сравнении с образцами Ppy/RG-O и PANi/RG-O. На основании этого был сделан вывод, что N_Q оказывает значительное влияние на электрокаталитические свойства графена. С другой стороны, было показано, что образцы Ppy/RG-O и PANi/RG-O с высоким содержанием N_{pyrid} групп способствуют лучшему протеканию реакции по прямому пути 4-х электронного восстановления кислорода.

Во многих работах сообщается, что допирование азотом структуры углеродных материалов приводит к улучшению их электрокаталитической активности в реакции восстановления кислорода относительно немодифицированных образцов [54–56]. Показано, что в процессе РВК важную роль играют N_{pyrid} и N_Q , тогда как остальные формы азота не вносят существенного вклада [57]. Кроме того, отмечается, что наличие азотсодержащих групп в углеродных структурах улучшает электрокаталитическую активность материала в реакции электроокисления воды [58]. Помимо водородной энергетики, углеродные материалы, допированные азотом, находят свое применение в качестве анодов в литий-ионных аккумуляторах. Азот, являясь донором электронов, способствует более легкому связыванию материала с литием, по сравнению с чистым углеродным материалом, что позволяет добиться большей емкости батареи [59]. Более того, азотсодержащие углеродные соединения широко используются в качестве носителей для катализаторов различных процессов [39; 60; 61]. Азот способствует образованию дефектов, которые могут являться центрами кристаллизации частиц катализатора, тем самым оказывая влияние на их дисперсность. Взаимодействие металлов с азотсодержащими группами может приводить к изменению их электронной плотности, что в свою очередь может оказать влияние на активность катализатора [62].

Таким образом, высокое содержание азота приводит к образованию большего числа центров с высокой электронной плотностью, способствующих увеличению электропроводности и реакционной способности. С другой стороны, увеличение концентрации азотсодержащих групп способствует изменению структурных характеристик и росту дефектности УНТ, что может негативно влиять на их электропроводность. Следует отметить, что условия синтеза азотсодержащих углеродных материалов оказывают большое влияние на конечное содержание

азота, тип и соотношение азотсодержащих групп, площадь поверхности, степень графитизации, морфологию и текстурные характеристики получаемых материалов. Как следствие, контролируемая функционализация УНТ азотсодержащими гетероатомами позволяет регулировать как структурные, так и электронные свойства материала.

1.2.2 Функционализация поверхности УНТ

Несмотря на то, что допирование структуры УНТ гетероатомами позволяет регулировать их электронные свойства, тем не менее данный вид функционализации не позволяет в полной мере решить проблему высокой агломерируемости нанотрубок, плохой устойчивости их дисперсий в различных средах и низкой смачиваемости полярными растворителями. Как следствие, это ограничивает доступ к центрам закрепления различных наночастиц, органических молекул и полимеров, в том числе и во внутренних каналах УНТ. С целью улучшения взаимодействия нанотрубок с различными полимерными матрицами, водными и органическими растворителями, а также для формирования дополнительных центров для закрепления наночастиц широко применяют модификацию поверхности нанотрубок различными функциональными группами [63].

Поверхностную функционализацию подразделяют на ковалентную и нековалентную. В результате нековалентной модификации сохраняется sp^2 -гибридизация атомов углерода в УНТ и, соответственно, их структурные и механические свойства, но при этом улучшаются дисперсионные свойства. В качестве модификаторов зачастую используются поверхностно-активные вещества (ПАВ), которые гидрофобными участками взаимодействуют с нанотрубками, а гидрофильными – с окружающей средой [64]. Однако нековалентная функционализация обусловлена равновесными процессами, которые сильно зависят от концентрации, ионной силы, температуры и характеристик растворителя. В результате добавление других растворителей или реагентов с более сильным сродством к модификатору может привести к разрушению связи между УНТ и модифицирующим соединением.

Ковалентная модификация подразумевает функционализацию УНТ с нарушением ее структуры за счет образования химических связей между нанотрубкой и функциональной группой. По сравнению с нековалентными подходами, ковалентная модификация в значительной степени необратима, что имеет решающее значение для проведения дальнейших химических процессов в агрессивных средах [65; 66]. Известно, что углеродные нанотрубки являются в достаточной степени химически инертными, поэтому для их ковалентной функционализации требуются реагенты с высокой реакционной способностью.

Наиболее широко распространена окислительная функционализация УНТ благодаря простоте подходов и ее высокой эффективности [64]. Окисление углеродных нанотрубок приводит к появлению у них гидрофильных свойств и тем самым позволяет контролировать

поведение УНТ в водной среде и других полярных растворителях. Это, в свою очередь, необходимо для дальнейшей модификации УНТ полярными органическими молекулами или металл-содержащими частицами пропиточными методами [67]. Помимо гидрофильности, значительное влияние на распределение наночастиц на поверхности нанотрубок оказывает поверхностный заряд УНТ. В результате окислительной функционализации могут сформироваться карбонильные, карбоксильные, лактоновые, хиноновые, эфирные и гидроксильные группы, содержание и распределение которых зависят от условий окисления и природы окислителя (Рисунок 1.5) [68]. Фенольные и эфирные группы являются слабокислотными или нейтральными, тогда как карбоксильные, хиноновые, ангидридные и лактоновые группы – более кислыми. Преимущественное образование кислых кислородсодержащих групп способствует формированию отрицательного заряда на поверхности УНТ в полярных растворителях за счет диссоциации кислотных центров, что улучшает адсорбцию катионов металлов на поверхности нанотрубок [64]. Кроме того, образование дополнительных дефектов в структуре УНТ в результате окисления способствует равномерному распределению наночастиц в структуре нанотрубок и их высокой дисперсности. Однако, стоит отметить, что окислительная обработка УНТ может приводить к их укорочению, значительной деградации их структуры и нарушению сети sp^2 -гибридизованного углерода, что может привести к потере электропроводности [69]. Таким образом, с целью достижения необходимого содержания и типа кислородсодержащих групп УНТ необходимо тщательно подбирать окислитель, его концентрацию, условия и продолжительность обработки.

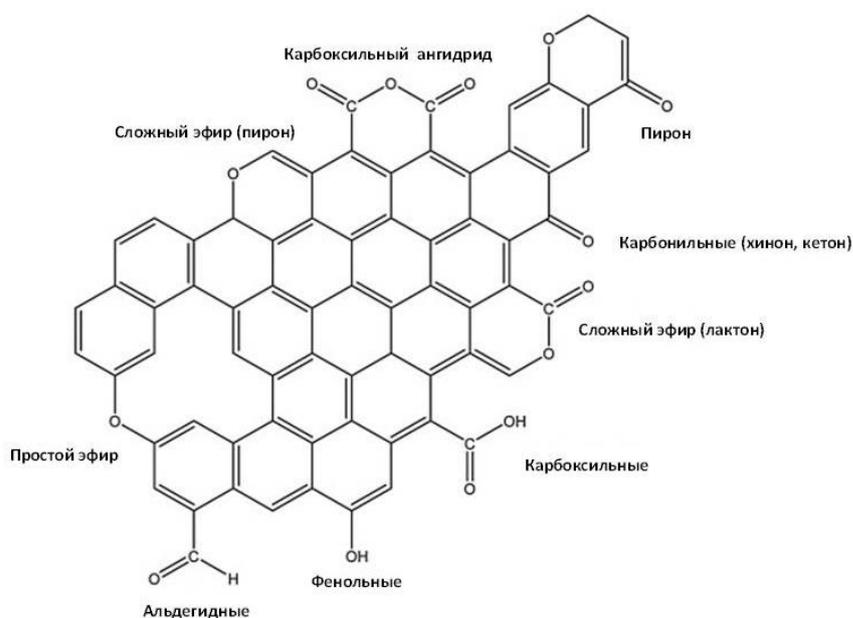


Рисунок 1.5 – Различные типы кислородсодержащих групп на поверхности УНТ после окислительной обработки [68]

Наиболее часто в качестве окисляющих агентов используют такие кислоты как азотная [67; 70], хлорная [71], серная [72], смеси азотной и серной кислот [73; 74], а также такие смеси как $\text{HNO}_3 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ [75], $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KMnO}_4$ [76], $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ [76; 77]. Окисление проводится путем кипячения УНТ в реакционной смеси, в результате чего происходит образование поверхностных кислородсодержащих групп.

В работе [78] было показано, что кипячение МУНТ в азотной кислоте в течение 90 минут приводит к образованию в основном карбоксильных групп на поверхности нанотрубок. В то же время было выявлено, что содержание кислорода в окисленных МУНТ линейно изменяется от 1.0 до 9.0 ат.% при варьировании концентрации HNO_3 от 0 до 70 масс.%, соответственно.

В другом исследовании [79] было изучено влияние используемого окислителя на функциональный состав МУНТ. Наибольшее содержание кислорода наблюдалось в МУНТ, обработанных сильными окислителями такими как HNO_3 , $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ (в соотношении 3:1) или $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$. Для данных образцов наблюдалось преобладание карбоксильных групп, тогда как использование H_2O_2 и O_3 в качестве окислителей приводит к формированию преимущественно карбонильных групп (Рисунок 1.6). Однако в работе [64] отмечается, что обработка УНТ в H_2O_2 и O_3 приводит к образованию гидроксильных и эфирных групп, соответственно.

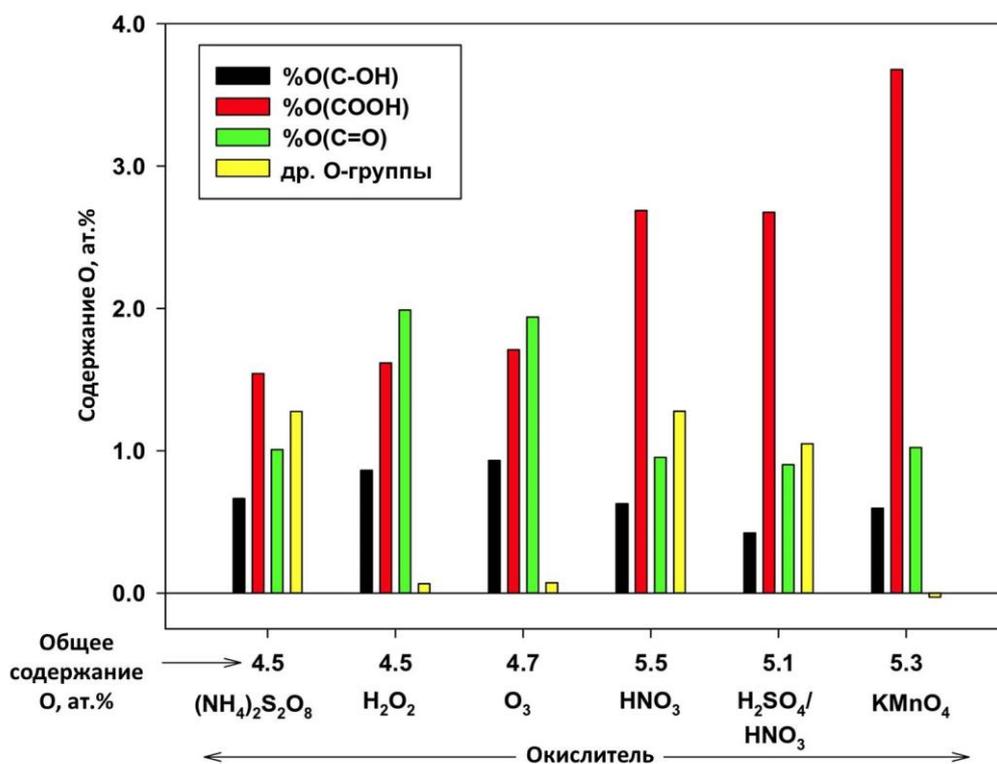


Рисунок 1.6 – Содержание кислорода и соотношение кислородсодержащих групп в окисленных УНТ, в зависимости от используемого окислителя [79]

В работе [80] было проведено исследование влияния времени обработки УНТ (5-90 минут) в смеси $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ (в соотношении 1:3). Установлено, что в зависимости от времени окисления, содержание кислородных групп достигает локальных максимумов при времени окисления 15 и 75 минут, после чего происходит снижение концентрации кислорода. Авторы предполагают, что после достижения максимального содержания кислорода на поверхности нанотрубки дальнейшее увеличение времени реакции приводит к тому, что внешние слои МУНТ разрушаются и отслаиваются, что открывает чистый слой МУНТ с низкой плотностью функционализации. Данное утверждение также подтверждается тем, что увеличение времени обработки приводит к постепенному снижению количества стенок МУНТ.

В работе [81] было проведено исследование влияния времени окисления на распределение частиц кобальта в структуре МУНТ. Для модификации нанотрубок наночастицами Co использовали метод пропитки по влагоемкости. Было показано, что окислительная функционализация приводит к уменьшению размера частиц кобальта и их преимущественному распределению внутри каналов МУНТ. Так, для образца 7.5 масс.% Co/МУНТ, полученного на основе неокисленных трубок, наблюдается распределение частиц Co на внешней поверхности МУНТ со средним размером 19.5 нм. В то же время окисление нанотрубок в течение 2 часов приводит к уменьшению размера частиц Co на внешней поверхности до 16 нм, а окисление в течение 8 часов – до 5 нм. Внутри каналов МУНТ размер частиц Co определяется диаметром канала, который составляет 3-5 нм. Авторы предполагают, что формирование кислотных центров способствовало образованию отрицательного поверхностного заряда МУНТ в среде раствора $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (предшественник наночастиц Co), что в свою очередь привело к эффективной адсорбции катионов Co^{2+} как на внешней, так и на внутренней поверхности нанотрубок. Вместе с тем было показано, что с ростом продолжительности окислительной обработки увеличивается как степень доступности внутренних каналов нанотрубок, так и количество дефектов их стенок, что способствует закреплению частиц преимущественно внутри каналов нанотрубок. Похожий результат был достигнут в работе [82], в которой методом пропитки нанотрубок раствором RuCl_3 наносили ~ 2 масс.% Ru. Сообщается, что на окисленных УНТ закрепление частиц Ru происходит преимущественно внутри каналов, тогда как на исходных нанотрубках частицы формируются на их поверхности, при этом, вне зависимости от распределения, размер частиц Ru составляет в среднем 5 нм.

В другом исследовании [83] обработка УНТ кислородной плазмой привела к увеличению однородности и дисперсности частиц Au и Ni, нанесенных путем испарения чистых металлов, в сравнении с использованием исходных нанотрубок. Далее, в работе [84] обработка УНТ кислородной плазмой способствовала увеличению содержания нанесенных Au, Pt и Rh из

коллоидных растворов при сохранении высокой дисперсности металлов. Авторы обеих работ предполагают, что кислородные группы на поверхности нанотрубок играют роль центров зародышеобразования наночастиц. В результате обработки кислородной плазмой происходит образование дополнительных кислородсодержащих центров, на которых в свою очередь происходит формирование металлических частиц.

Таким образом, окислительная функциональная обработка способствует приданию гидрофильных свойств поверхности УНТ, увеличению доступности их внутренних каналов, образованию дополнительных дефектов и формированию необходимого поверхностного заряда на поверхности нанотрубок, что позволяет управлять поведением УНТ в водных растворах и закреплением металлсодержащих частиц. В свою очередь, это позволяет контролировать дисперсность наночастиц и их распределение в структуре нанотрубок. Однако модификация нанотрубок требует тщательного подбора условий обработки с целью достижения необходимых свойств функционализированных УНТ, с одной стороны, и сохранения их структуры и физических характеристик, с другой.

1.2.3 Методы закрепления оксидных наночастиц в структуре углеродных нанотрубок

Метод нанесения оксидных наночастиц на углеродные нанотрубки во многом зависит от типа углеродных нанотрубок (ОУНТ или МУНТ, отдельные трубки или пучки/массивы), а также от используемого предшественника оксидных наночастиц и его физических и химических свойств. Вне зависимости от метода нанесения частиц предварительно проводят функционализацию УНТ, с целью формирования дополнительных центров кристаллизации наночастиц или открытия внутренних каналов УНТ, поскольку чистые углеродные нанотрубки являются химически инертными и равномерное закрепление оксидных наночастиц на их поверхности с необходимой загрузкой является трудоемкой задачей [85; 86]. Модификация структуры УНТ различными гетероатомами такими как O, N, P, B или S необходима для обеспечения прочной химической связи между катионами металлов и УНТ. Более того, образование на поверхности нанотрубок карбоксильных, гидроксильных, амино-, фосфатных и тиоловых групп способствует увеличению гидрофильности УНТ, что желательно для адсорбции катионов металлов [86]. Как было рассмотрено в *разделе 1.2.2* функционализация УНТ также позволяет увеличить содержание наносимых частиц, их дисперсность, а также контролировать распределение частиц во внутренних каналах или на внешней поверхности нанотрубок. Способность наночастиц оксидов металлов (MO_x) образовывать прочную связь с функциональными группами позволяет получать структурно прочные материалы с оптимальными электрическими и механическими характеристиками для топливных элементов, суперконденсаторов и других устройств для хранения и преобразования энергии [87].

Модификацию УНТ различными MO_x частицами в основном проводят с помощью таких методов как гидротермальная обработка [88], электрохимическое осаждение [89], пропитка [90–92]. Гидротермальный метод широко используется для нанесения частиц оксидов переходных металлов [93]. Преимуществом гидротермальной обработки является возможность получения наночастиц с узким распределением по диаметрам и высокой кристалличностью. Обычно частицы оксидов кристаллизуются в результате гидролиза соответствующих солей в щелочных растворах при контролируемой температуре и давлении, где в качестве оснований, как правило, используются мочевины, гексаметилентетрамин, NaOH и KOH [86]. В зависимости от pH и температуры в ходе синтеза образуются различные гидроксидные и оксигидроксидные соединения, которые затем при дегидратации превращаются в соответствующий оксид. В работе [94] были получены оксидные Ni-Co наноиголки, нанесенные на поверхность УНТ методом гидротермальной обработки. Предварительно поверхность УНТ была функционализована кислородсодержащими группами, а затем дополнительно модифицирована ПАВ. В ходе гидротермального процесса ионы металлов преимущественно адсорбировались и закреплялись на кислородсодержащих группах УНТ, которые служили центрами зародышеобразования наноиголок. В другой работе [95] данным методом были получены «нанорога» («nanohorns») Fe_2O_3 , нанесенные на внешнюю поверхность УНТ. Отмечается, что морфология частиц сильно зависит от среды, в которой происходит кристаллизация. В нейтральном растворе наблюдается формирование стержнеобразных частиц, в то время как в кислом растворе происходит кристаллизация частиц в форме наподобие веретена. При этом в среднем длина частиц составляет 20-30 нм, а их диаметр – 10 нм.

Еще одним распространенным способом нанесения наночастиц является метод электрохимического осаждения. Данный подход позволяет обеспечить точный контроль толщины, однородности и скорости нанесения наночастиц на углеродный носитель [96]. В качестве рабочего электрода используется проводящая подложка, а процесс осаждения контролируется путем управления такими параметрами как скорость изменения потенциала, количество циклов, концентрация электролита и pH [86]. Электрохимическое осаждение проводят в одном из двух режимов: потенциостатический и гальваностатический [97]. Потенциостатический метод обычно используется для нанесения наночастиц с точным контролем их кристаллической фазы, а также физических и химических свойств. По сравнению с потенциостатическим методом, гальваностатическое электроосаждение сопровождается более сложными процессами, что способствует приданию покрытию лучших функциональных характеристик. Хотя в основном электроосаждение используется для получения металлических наночастиц, этот метод также позволяет наносить оксиды металлов на углеродный носитель [98]. В работе [99] сообщалось о нанесении частиц MnO_x методом электроосаждения на УНТ.

Установлено, что данный метод позволил добиться равномерного распределения наночастиц MnO_x на внешней поверхности нанотрубок, при этом размер частиц MnO_x составляет 10-25 нм. В другой работе [100] электроосаждением на поверхность углеродных нанотрубок были получены наночастицы Ni, покрытые слоем оксида NiO с размером 10-15 нм.

Вышеописанные методы позволяют наносить наночастицы преимущественно на внешнюю поверхность УНТ, тогда как внутренние каналы остаются незаполненными. Метод пропитки широко используется для модификации как внешней поверхности УНТ [101; 102], так и их внутренних каналов [103; 104], при этом данный подход является одним из наиболее простых и универсальных способов приготовления катализаторов [85; 105]. В работе [106] получали гибриды Co/МУНТ с различным содержанием кобальта (3.5 – 14.5 масс.%) путем пропитки по влагоемкости раствором $Co(NO_3)_2$ предварительно окисленных МУНТ. В результате для образца 3.5 масс.% Co/МУНТ наблюдается формирование частиц кобальта со средним размером 3.6 нм внутри каналов МУНТ. Увеличение содержания Co до 7.5 масс.% приводит к появлению частиц на внешней поверхности нанотрубок. При этом размер частиц Co на внешней поверхности составляет 17.0 нм, а их содержание относительно всех частиц – 34%. Дальнейший рост содержания Co в образце до 14.5 масс.% способствует образованию 80% частиц на внешней поверхности со средним размером 20.6 нм. Размер частиц, расположенных во внутренних каналах МУНТ, не превышает 4 нм, независимо от количества нанесенного Co. Авторы предполагают, что размер частиц распределенных внутри каналов углеродных нанотрубок ограничен внутренним диаметром МУНТ, при этом отмечается, что численность частиц внутри и снаружи МУНТ зависит не только от дефектности нанотрубок и доступности их внутренних каналов, но также и от концентрации и степени гидролиза раствора предшественника.

Tessonnier и др. [107] предложили способ селективного нанесения металлсодержащих наночастиц внутрь каналов УНТ или на их внешнюю поверхность на основе метода пропитки по влагоемкости. Данный метод основан на использовании разных растворителей для заполнения внутренних каналов УНТ и для покрытия внешней поверхности нанотрубок. С целью селективного заполнения каналов УНТ наночастицами Ni (содержание 1 масс.%), нанотрубки, предварительно обработанные в азотной кислоте, сначала пропитывали спиртовым раствором предшественника Ni ($Ni(NO_3)_2$) объемом чуть меньше (4 мл/г_{УНТ}), чем влагоемкость УНТ (6 мл/г), затем добавляли еще 3 мл воды. После этого образец сушили, прокаливали и восстанавливали. В результате было показано, что 75% частиц с размером 3-7 нм распределены внутри каналов УНТ (Рисунок 1.7 (а)). Аналогичным образом было проведено нанесение частиц Ni на внешнюю поверхность нанотрубок с тем отличием, что $Ni(NO_3)_2$ находился в водном растворе. В данном случае на внешней поверхности УНТ располагалось более 85% наночастиц

Ni размером 4-9 нм (Рисунок 1.7 (б)). Тестирование различных органических растворителей (бензол, этилбензол, трихлорметан, октан, N,N-диметилформамид, этанол и вода) показало, что в рамках реализации данного метода для заполнения каналов УНТ необходимо использовать более гидрофобный растворитель по сравнению с растворителем, приводящим к закреплению частиц на внешней поверхности нанотрубок.

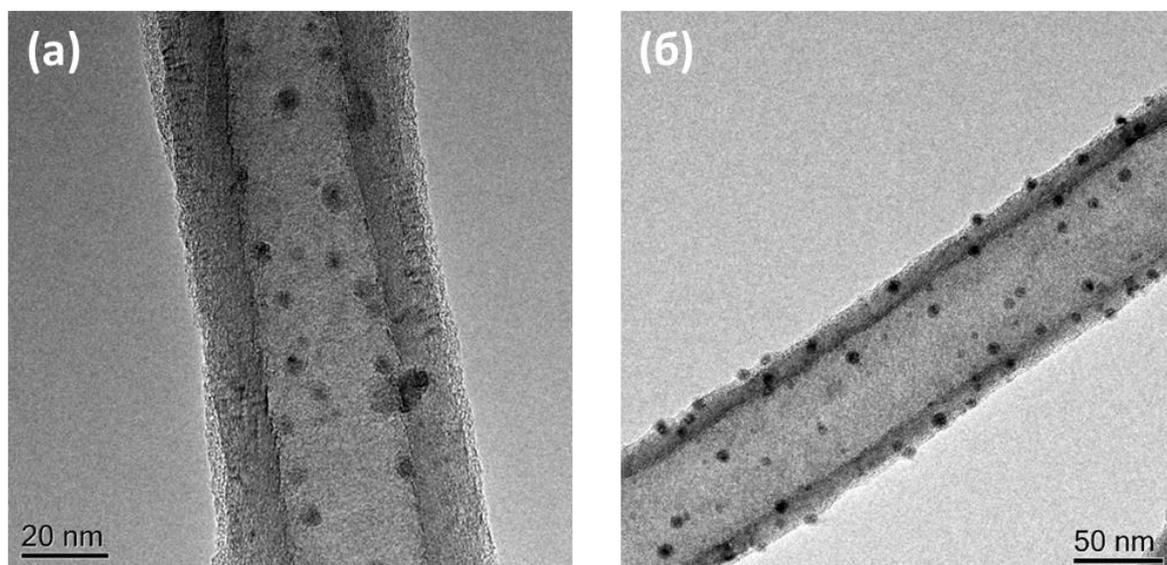


Рисунок 1.7 – Изображения ПЭМ, демонстрирующие селективное распределение частиц Ni:

(а) – внутри каналов УНТ и (б) – на внешней поверхности УНТ [107]

В работе [108] УНТ модифицировали наночастицами Ni с использованием метода Tessonnier [107]. Было показано, что в результате пропитки УНТ спиртовым раствором нитрата никеля, более 80% наночастиц формируется внутри каналов нанотрубок. С целью нанесения частиц Ni исключительно на внешнюю поверхность УНТ, каналы предварительно заполняли диметилбензолом. Затем проводили пропитку углеродных нанотрубок спиртовым раствором нитрата никеля. В результате наблюдалось, что более 80% частиц были распределены на внешней поверхности нанотрубок. При этом средний размер частиц как внутри каналов, так и на поверхности УНТ составлял 7-8 нм. В другой работе [109] данный метод [107] использовали для селективного заполнения каналов УНТ двухкомпонентной оксидной системой Ce-Sr и нанесения на внешнюю поверхность наночастиц Co. Приготовление материала проводилось в два этапа: сначала заполняли каналы спиртовым раствором нитратов Ce и Sr, после чего образец сушился и прокаливался. Далее каналы заполняли этиленгликолем и пропитывали УНТ водным раствором нитрата Co. Затем проводили сушку и прокалку полученного материала. В результате частицы двухкомпонентной оксидной системы Ce-Sr со средним размером 3 нм были селективно распределены внутри каналов нанотрубок, а частицы кобальта, средний размер которых составлял 7 нм, были локализованы на внешней поверхности УНТ.

Как было отмечено выше, для равномерного нанесения наночастиц на УНТ требуется их предварительная функционализация, однако использование сверхкритических жидкостей в качестве растворителя предшественника позволяет избежать стадии окислительной обработки нанотрубок. Благодаря уникальным свойствам сверхкритических жидкостей, таким как низкая вязкость, высокая диффузия и нулевое поверхностное натяжение, становится возможно проводить реакции с субстратами со сложной или плохо смачиваемой поверхностью. Наиболее широко используется сверхкритический CO_2 [110], так как он является нетоксичным, негорючим и пригодным для повторного использования, поэтому в данном случае проблема с жидкими отходами может быть сведена к минимуму. В работе [111] было проведено сравнение использования среды сверхкритического CO_2 и водной среды для модификации МУНТ наночастицами металлического рутения. Было показано, что в сверхкритической среде образуются частицы Ru размером 2-4 нм, распределенные внутри каналов МУНТ, тогда как использование водной среды приводит к образованию частиц диаметром 3-5 нм, распределенных как на внешней поверхности, так и внутри каналов. К недостаткам данного метода можно отнести использование высокого давления.

Таким образом, различные методы синтеза позволяют получать широкий набор гибридных материалов на основе УНТ, модифицированных наночастицами оксидов разных металлов. Однако для контролируемого распределения частиц в структуре нанотрубок требуется проводить их предварительную функционализацию с целью создания центров для закрепления частиц. В зависимости от типа функциональной обработки, в структуре УНТ могут образовываться разные типы дефектов. Введение таких гетероатомов, как азот в структуру УНТ в процессе их синтеза оказывает влияние на диаметр и структуру стенок. В то же время окислительная функционализация приводит к открытию каналов нанотрубок и образованию поверхностных кислородсодержащих групп, которые способствуют уменьшению гидрофобных свойств УНТ.

1.3 Электрохимические процессы, протекающие в топливных элементах и металл-воздушных батареях

Разработка электрохимических устройств для водородной энергетики является одной из ключевых научно-технических задач в мире. Одно из главных преимуществ данных систем над ископаемым топливом – это возможность использования в качестве эффективных и стабильных платформ для преобразования и хранения энергии из возобновляемых источников, таких как солнечная, ветровая, приливная и др. Во-вторых, преобразование энергии в электрохимическом процессе представляет собой прямой и чистый процесс, оказывающий незначительное воздействие на окружающую среду и позволяющий избежать проблем загрязнения

окружающей среды и изменения климата, которые в настоящее время возникают в результате сжигания ископаемого топлива [87].

Топливный элемент (ТЭ) представляет собой устройство, в котором энергия, выделяемая в процессе реакции топлива (восстановителя) и окислителя непрерывно и отдельно подводимых к электродам, непосредственно превращается электрическую энергию. В качестве топлива в большинстве случаев используется водород. Коэффициент полезного действия (КПД) такой системы очень высок за счет отсутствия стадии преобразования тепловой энергии в механическую, а затем из механической в электрическую (по сравнению со сжиганием органических топлив) (Рисунок 1.8) [112]. Существует большое разнообразие видов топливных элементов, отличающихся между собой, главным образом, тем, какой электролит в них применяется. Среди всех типов ТЭ, щелочные имеют наибольшую эффективность, благодаря высокой степени экологичности, работе при низких температурах (ниже 100 °С), и КПД достигающего до 70%.

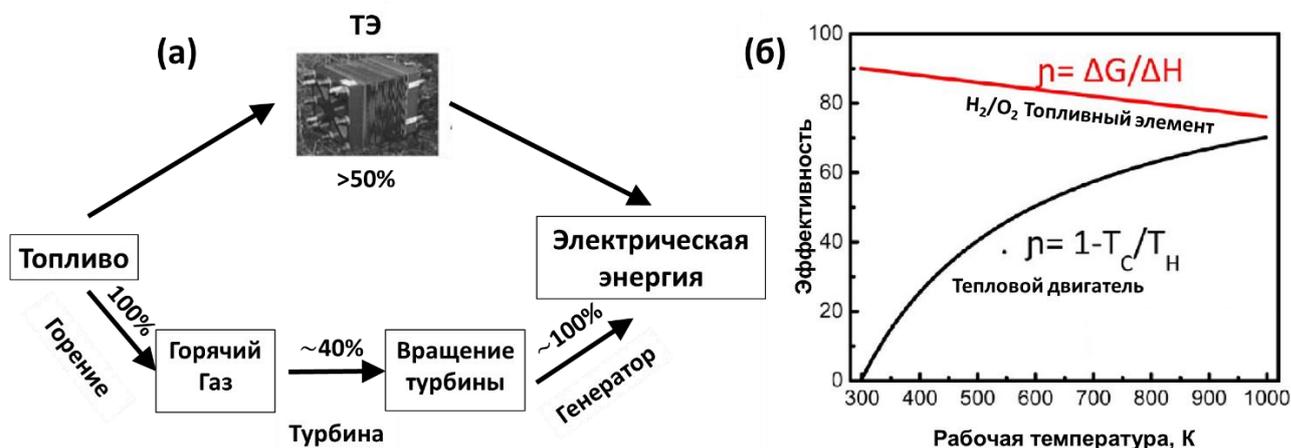


Рисунок 1.8 – Сравнение: (а) – процесса получения электричества с использованием теплового двигателя и топливного элемента [112] и (б) – теоретического КПД теплового двигателя и топливного элемента [87]

В настоящее время для производства водорода в промышленных масштабах наиболее часто используется паровая конверсия метана. Однако в данном процессе в качестве первичного энергоносителя используется ископаемое сырье, что приводит к появлению нежелательных примесей в водороде, таких как монооксид углерода. С другой стороны, электролиз воды позволяет получать водород с наименьшим количеством примесей, а возможность использования возобновляемых источников энергии для этого процесса делает электролиз воды экологически чистым методом производства водорода [113].

Устройство, которое может работать и как топливный элемент, и как электролизер, называется «обратимым топливным элементом» (ОТЭ). Разработка ОТЭ представляет наибольший интерес, поскольку его конструкция способна запасать электрическую энергию во

время своей зарядки в виде химической энергии и использовать запасенную химическую энергию путем ее обратного превращения в электрическую энергию [114]. Обратимые топливные элементы работают в двух режимах (Рисунок 1.9):

- 1) режим топливного элемента, в котором происходит выработка энергии посредством окислительно-восстановительной реакции между водородом и кислородом;
 - 2) режим электролизера, в котором происходит процесс электролиза воды.
- Аналогично ОТЭ, воздушно-цинковые батареи также производят минимальное количество отходов и являются эффективным источником хранения энергии за счет протекания химических реакций на электродах и использования кислорода воздуха в качестве основного реагента [115].

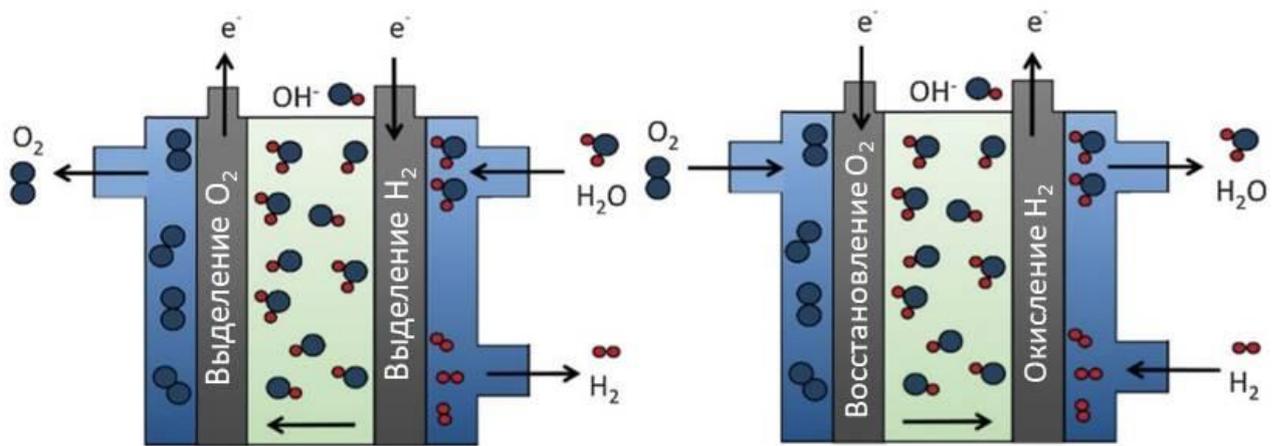
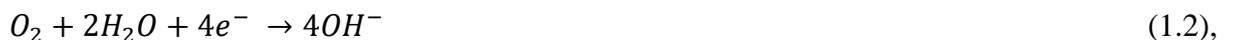


Рисунок 1.9 – Принцип работы обратимого топливного элемента [114]

Перечислим основные процессы, протекающие в щелочном ОТЭ в режиме топливного элемента. На аноде происходит окисление водорода в соответствии с полуреакцией (1.1):



на катоде протекает реакция восстановления кислорода (РВК) (1.2):



суммарная реакция:



Представленные реакции отображают идеальный суммарный процесс электрохимического 4-х электронного восстановления кислорода. Однако данная реакция может осуществляться по менее эффективному 2-х электронному пути с образованием пероксида водорода [42]:



В режиме электролизера на анод от внешнего источника электропитания подается положительный потенциал, а на катод – отрицательный потенциал. В результате на катоде протекает реакция разложения молекул воды (1.6):



На аноде реализуется процесс электроокисления воды (РОВ) (1.7):



Несмотря на высокий теоретический КПД обратимых топливных элементов, реакции, протекающие на электродах, имеют кинетические ограничения, что значительно снижает энергоэффективность данных процессов. Лимитирующими процессами являются кислородные реакции, осуществление которых происходит посредством многоступенчатого переноса электронов с образованием различных интермедиатов, что приводит к высоким перенапряжениям относительно равновесного потенциала $E_{O_2/H_2O}^0 = 1.23$ В относительно обратимого водородного электрода (ОВЭ) (Рисунок 1.10) [87]. На сегодняшний день в технологии разработки обратимых водородных ТЭ и цинк-воздушных батарей одной из важных задач является обеспечение быстрого протекания электродных реакций при низких перенапряжениях, которая решается путем разработки активных, стабильных и сравнительно недорогих бифункциональных электрокатализаторов. Одним из перспективных подходов увеличения бифункциональной активности РВК/РОВ электрокатализаторов является объединение в единую систему материалов, имеющих высокую производительность в РВК и РОВ по отдельности.

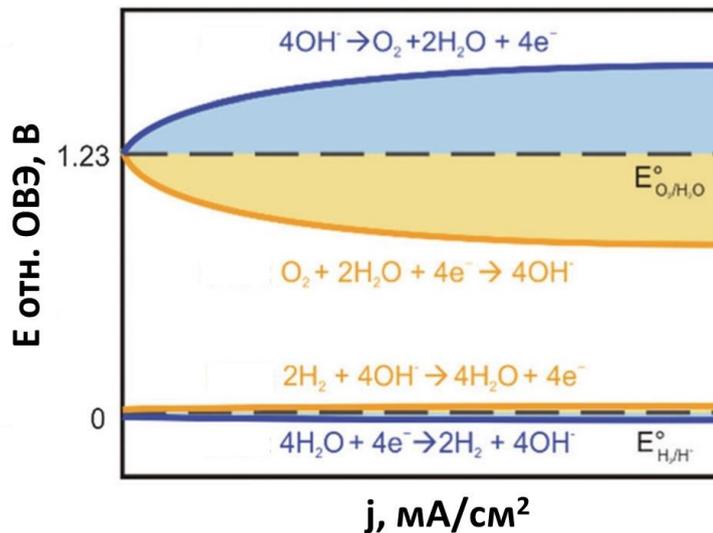


Рисунок 1.10 – Вольтамперные характеристики кислородных и водородных процессов, протекающих в ОТЭ в щелочной среде [114], где E_{O_2/H_2O}^0 – стандартный электродный потенциал реакции $O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$ (1.23 В), E_{H_2/H^+}^0 – стандартный электродный потенциал реакции $2H^+ + 2e^- = H_2$ (0 В)

Процессы РВК и РОВ на поверхности электрокатализатора являются многостадийными и сопровождаются образованием различных промежуточных соединений на активных центрах катализатора. Процесс РВК на электрокатализаторе в щелочном электролите обычно включает в себя следующие ключевые стадии [48]:

- Диффузия и адсорбция кислорода на поверхности электрокатализатора;
- Перенос электронов от электрода к адсорбированным молекулам O_2 ;
- Разрыв связи $O=O$;
- Десорбция образовавшихся продуктов.

Отмечается, что РВК на поверхности катализатора может протекать через диссоциативные или ассоциативные механизмы (Рисунок 1.11) [116]. Реализация диссоциативного механизма (Рисунок 1.11 (а)) подразумевает адсорбцию O_2 на двух соседних активных центрах (М) с последующим образованием мостиковой связи между кислородами. В результате переноса двух электронов и взаимодействия с двумя молекулами H_2O происходит разрушение связи $O-O$ с формированием на двух активных центрах промежуточных соединений MOH , которые далее восстанавливаются с выделением двух частиц OH^- .

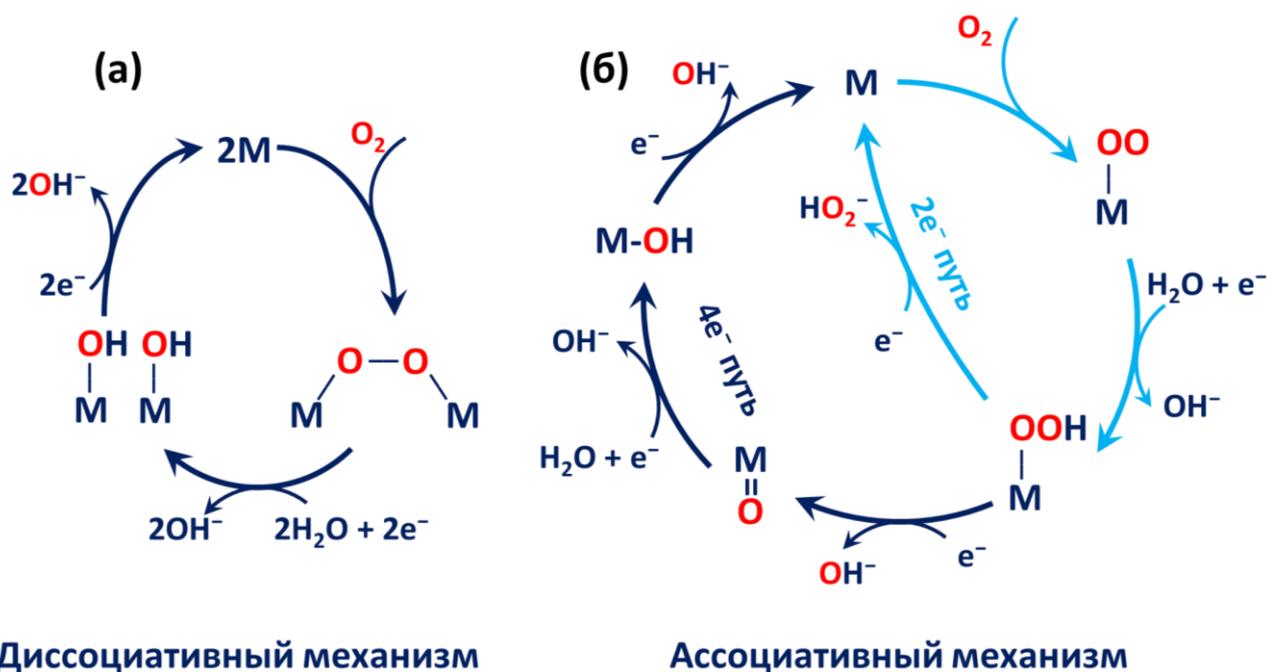


Рисунок 1.11 – Механизм протекания РВК в щелочной среде: (а) – диссоциативный; (б) - ассоциативный [116]

Напротив, при ассоциативном механизме (Рисунок 1.11 (б)) адсорбция O_2 происходит на одном активном центре [116]. Затем наблюдается образование промежуточного соединения $MOOH$ в результате взаимодействия с водой и переноса электрона. В случае реализации 2-х электронного восстановления кислорода $MOOH$ претерпевает перенос электрона с образованием HO_2^- , тогда как при протекании реакции по 4-х электронному пути $MOOH$

претерпевают еще два переноса электронов с образованием MOH , который затем восстанавливается с выделением OH^- . Способность катализатора проводить реакцию по 4-х электронному пути характеризует его селективность.

В свою очередь, РОВ включает в себя обратные процессы:

- Адсорбция OH^- на поверхности электрокатализатора;
- Перенос электронов к электроду
- Образование молекулы O_2 ;
- Десорбция и диффузия образовавшихся продуктов.

Предполагается, что образование кислорода в результате РОВ может протекать по механизму нуклеофильной атаки воды с образованием промежуточного MOOH (Рисунок 1.12 (а)) или через двойной активный центр (Рисунок 1.12 (б)) [116]. На начальном этапе OH^- адсорбируется на активном центре с формированием MOH , который затем депротонируется с образованием металлоксидного центра MO . Нуклеофильная атака OH^- на металлоксидный центр приводит к получению промежуточного соединения MOOH , после депротонирования которого происходит выделение кислорода. При реализации механизма с двумя активными центрами выделение кислорода происходит в результате взаимодействия двух металлоксидных центров.

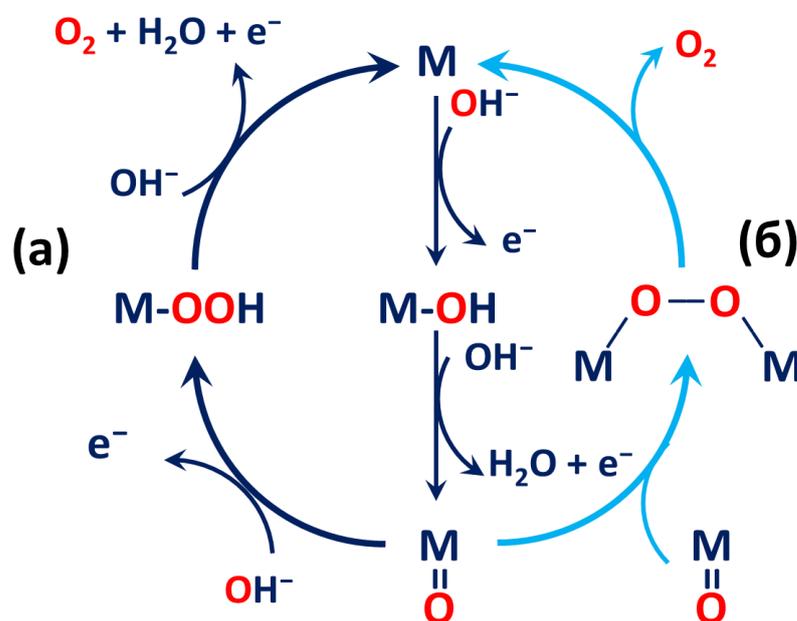


Рисунок 1.12 – Механизмы протекания РОВ в щелочной среде: (а) – нуклеофильная атака воды; (б) – механизм двойного центра [116]

Следует отметить, что большинство электрокатализаторов в процессе многоэлектронных превращений, протекающих в ходе РВК и РОВ, претерпевают поверхностную/объемную реструктуризацию и фазовые превращения, что затрудняет точное определение их истинных активных центров [116].

Наиболее предпочтительным способом оценки эффективности работы электрокатализаторов в РВК и РОВ является сравнение результатов их тестирования в условиях работы электролизеров воды и топливных элементов, соответственно, с эталоном. В качестве эталонного катализатора РВК применяют Pt/C, а РОВ – RuO₂ и IrO₂ [117]. Однако данный подход является непрактичным, поскольку изготовление мембранных электродных блоков на их основе требует специального оборудования и большого количества электрокатализатора. Поэтому с целью исследования активности и селективности катализаторов в РВК и РОВ используют метод вращающегося дискового электрода с кольцом (ВДЭК), конструкция которого представлена на Рисунке 1.13. Порошок электрокатализатора обычно диспергируют в водно-спиртовом растворе для получения однородных чернил, которые затем наносят на дисковый электрод. Для лучшего удержания чернил на электроде при их приготовлении добавляют связующее, как правило, Nafion.

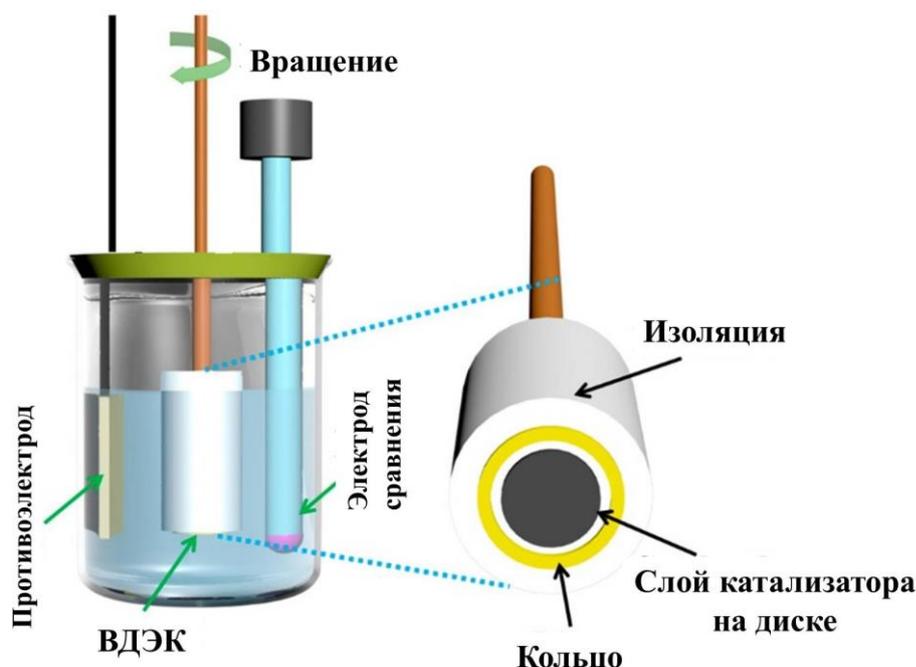


Рисунок 1.13 – Схема типичной трехэлектродной ячейки с ВДЭК [117]

Типичная вольтамперограмма с линейной разверткой потенциала (ЛВА) электрокатализатора РВК/РОВ, полученная с использованием вращающегося дискового электрода (ВДЭ), представлена на Рисунке 1.14. Хотя эти две реакции можно рассматривать как обратимые процессы, форма их поляризационных кривых и соответствующее кинетическое поведение существенно различается [118].

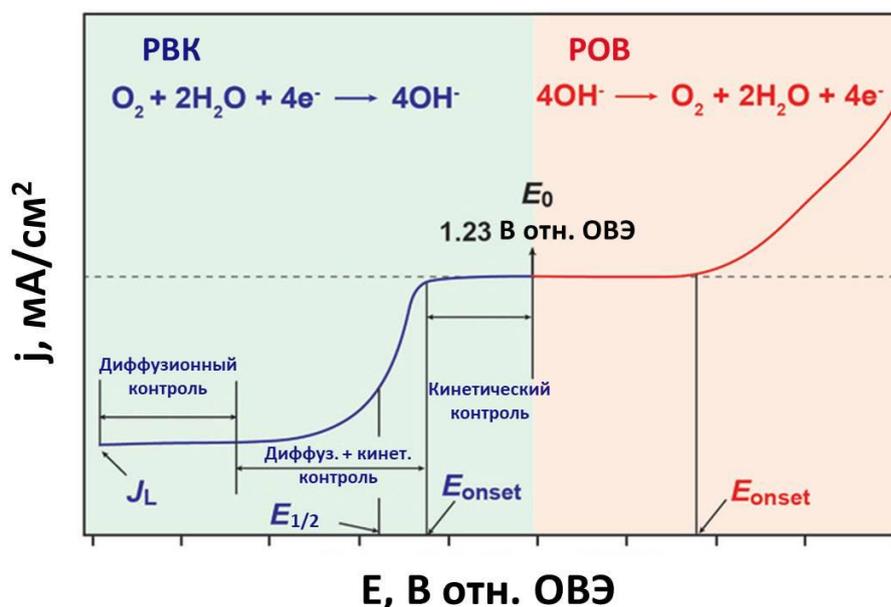


Рисунок 1.14 – Типичная вольтамперограмма с линейной разверткой потенциала для РВК/РОВ [118], где J_L – диффузионный ток, $E_{1/2}$ – потенциал полувольты, E_{onset} – потенциал начала реакции

В целом, кинетика РВК и РОВ при высоком потенциале следует модели Батлера-Фольмера (БФ) (1.8), которая реализуется при условии равенства концентрации реагентов на поверхности электрода и в объеме раствора, то есть скорость реакции контролируется переносом электрического заряда в отсутствие влияния массопереноса [119].

$$J = J_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha_a n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_k n F \eta}{RT}\right) \right], \quad (1.8)$$

где J – наблюдаемая плотность тока, J_0 – плотность тока обмена, α_a – анодный коэффициент переноса заряда, α_k – катодный коэффициент переноса заряда, n – число переносимых электронов, F – константа Фарадея, η – перенапряжение (разница между потенциалом при определенной плотности тока и равновесным потенциалом), R – универсальная газовая постоянная, T – температура в К.

Уравнение БФ описывает зависимость тока на электроде от потенциала, учитывая, что на одном и том же электроде протекает как катодная, так и анодная реакция, и тем самым отражает суммарные токи реакций восстановления и окисления [119]. Уравнение БФ ограничивается описанием только обратимых электрокаталитических реакций, поэтому из-за высокой необратимости как РОВ, так и РВК, токи при высоких перенапряжениях ($|\eta| > 50 \text{ мВ}$) необходимо описывать следующим образом (уравнения Тафеля):

$$J_a = J_0 \exp\left(\frac{\alpha_a n F \eta_a}{RT}\right), \quad (1.9)$$

$$J_k = -J_0 \exp\left(-\frac{\alpha_k n F \eta_k}{RT}\right), \quad (1.10)$$

где индексы «а» и «к» обозначают анодную и катодную реакции, соответственно.

Плотность тока для РВК зависит как от кинетики реакции, так и от процессов массопереноса, а при низких потенциалах выходит на плато (диффузионный ток) вследствие ограничения скорости РВК диффузией. Таким образом, для РВК общая плотность тока реакции (J) описывается в зависимости от скорости вращения электрода (ω) уравнением Коутецкого-Левича (КЛ) (1.11) [117]:

$$\frac{1}{J} = \frac{1}{J_k} + \frac{1}{J_L} = \frac{1}{nFkC_0} + \frac{1}{0.62nFC_0D_0^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}}, \quad (1.11)$$

где J_k – плотность кинетического тока, J_L – плотность диффузионного тока, k – константа скорости переноса электронов, C_0 – концентрация кислорода в растворе, n – число переносимых электронов, F – константа Фарадея, D_0 – коэффициент диффузии O_2 в растворе, ν – кинематическая вязкость раствора, ω – угловая скорость ВДЭ.

Данная зависимость предполагает, что перенос электрона является стадией, определяющей скорость РВК, которая имеет первый порядок для реакционных частиц, адсорбированных на поверхности электрода, в то время как скорость обратной реакции (РОВ) незначительна. Из наклона графика КЛ (зависимость J^{-1} от $\omega^{-1/2}$ при фиксированном потенциале) может быть получено значение числа переноса электронов (n), а из точки пересечения графика с осью Y – константа скорости переноса электронов (k). Для построения графика КЛ проводят измерения вольтамперных характеристик при разной скорости вращения ВДЭ и затем на основе полученных данных строят зависимость КЛ при фиксированном потенциале из диапазона 0.2 – 0.7 В относительно ОБЭ, в котором наблюдается диффузионное ограничение плотности тока.

Отмечается, что уравнение КЛ работает для гладких поверхностей электродов в условиях ламинарного течения жидкости. Следовательно, качество пленки катализатора на ВДЭ оказывает значительное влияние на точность расчета параметров реакции. Для проведения корректного расчета пленка катализатора должна быть тонкой, однородной и гладкой. Использование слишком толстой пленки может привести к более существенному влиянию массопереноса и неполному использованию катализатора [117].

Использование вращающегося дискового электрода с Pt кольцом позволяет определять число переноса электронов (n) и количество полученного H_2O_2 в процессе РВК в результате проведения эксперимента с фиксированной скоростью вращения ВДЭК. Число переноса электронов (n) и количество образованного H_2O_2 можно рассчитать по уравнениям (1.12) и (1.13), соответственно [117]:

$$n = 4 \frac{I_d}{I_d + I_r/N} \quad (1.12)$$

$$H_2O_2\% = 200 \frac{I_r/N}{I_d + I_r/N} \quad (1.13)$$

где I_d – ток на диске ВДЭК (<0 электровосстановление O_2 до H_2O или OH^-), I_r – ток на кольце ВДЭК (>0 электроокисление H_2O_2 до O_2), N – коэффициент эффективности сбора тока.

РВК протекает на дисковом электроде, а промежуточный продукт выбрасывается на кольцевой электрод, на котором происходит окисление H_2O_2 до O_2 . На кольцевом электроде устанавливается фиксированный потенциал выше значения, при котором наблюдается диффузионные ограничения, и ниже значения начала протекания реакции окисления OH^- до O_2 . При протекании РВК только по пути 4-х электронного восстановления кислорода, $I_r = 0$ и, соответственно, $n = 4$ и $H_2O_2\% = 0\%$. При реализации 2-х электронного пути восстановления кислорода $I_r = I_d N$ и, соответственно, $n = 2$ и $H_2O_2\% = 100\%$.

С учетом вышесказанного, можно выделить некоторые критерии, которым должен соответствовать бифункциональный электрокатализатор: 1) иметь большую площадь поверхности, доступную для реагентов; 2) обладать хорошей электропроводностью; обеспечивающей эффективный перенос электронов из реагента в электрическую цепь, а также по слою электрода; 3) обеспечивать реакционные центры, которые могут эффективно адсорбировать реагенты и иметь сбалансированное связывание с промежуточными продуктами; 4) иметь пористую структуру для лучшего массопереноса [120].

1.4 Современные тенденции в разработке бифункциональных электрокатализаторов РВК/РОВ

В настоящее время широко используемыми катализаторами РВК являются Pt-содержащие материалы [121; 122], а РОВ - оксиды благородных металлов (RuO_2 и IrO_2) [123; 124]. Однако RuO_2 , IrO_2 и Pt способны эффективно катализировать только одну из двух реакций, что делает их, наряду с их высокой стоимостью и ограниченной доступностью, малопривлекательными в качестве бифункциональных катализаторов для технологий обратимой конверсии кислорода. Одной из перспективных альтернатив, представленных в литературе, является использование катализаторов на основе соединений переходных металлов и углеродных наноматериалов.

Следует отметить, что соединения переходных металлов представляют большой интерес в качестве бифункциональных катализаторов РВК/РОВ благодаря наличию у переходных металлов нескольких степеней окисления [125]. Среди различных соединений переходных металлов в качестве бифункциональных электрокатализаторов РВК/РОВ в литературе рассматриваются оксидные [126; 127], нитридные [128], карбидные [129], сульфидные [130] и

фосфидные [131] системы, привлекающие внимание благодаря своей хорошей электропроводности и высокой активности в РОВ и РВК. Тем не менее недостатком нитридов, карбидов, сульфидов и фосфидов переходных металлов является их низкая стабильность в условиях РОВ, в результате которых происходит необратимое окисление активных центров [116]. В связи с этим оксидные системы представляют наибольший интерес в качестве бифункциональных катализаторов РВК/РОВ благодаря их высокой стабильности [132], а также возможности варьировать состав, структуру и морфологию активного компонента путем создания многокомпонентных оксидных композиций [133].

Среди различных оксидов переходных металлов оксиды кобальта широко исследуются в качестве бифункциональных катализаторов из-за их относительно высокой эффективности как в РВК, так и РОВ [127; 134]. С одной стороны, это объясняется тем, что Co^{2+} способствует активному протеканию РВК за счет эффективной адсорбции кислорода и последующего переноса электронов с образованием OH^- . С другой стороны, Co^{3+} проявляет большую активность в РОВ, что объясняется лучшей способностью Co^{3+} адсорбировать ионы OH^- [127]. Как следствие, наличие активных центров РВК и РОВ в одной системе позволяет достичь высокой производительности обеих реакций. Однако основная трудность при создании бифункционального катализатора на основе оксидов кобальта заключается в определении оптимального содержания ионов Co^{2+} и Co^{3+} , при котором будет наблюдаться лучшая бифункциональная активность [135].

Благодаря разнообразию структурных форм оксиды марганца также привлекают внимание в качестве бифункциональных РВК/РОВ электрокатализаторов [116; 127]. В природе существует более 30 различных кристаллических структур оксидов марганца. Такое широкое разнообразие оксидных форм связано с наличием большого числа валентных состояний марганца и его октаэдрической структурой. Среди кристаллических структур оксидов марганца чаще всего встречаются слоистые или туннельные, которые могут обеспечить эффективный массоперенос. Принимая во внимание эти факторы, марганец открывает широкий спектр кандидатов для электрокаталитических исследований и обеспечивает возможность создания структуры катализатора с оптимальной бифункциональной активностью. Вдобавок к этому, марганец является 10-ым по распространенности элементом на Земле, что делает его дешевым и широкодоступным материалом.

В работе [116] установлено, что активность в РВК различных оксидов марганца зависит от содержания Mn^{3+} и снижается в ряду $\text{Mn}_2\text{O}_3 > \text{Mn}_3\text{O}_4 > \text{Mn}_5\text{O}_8 > \text{MnO}$. В то же время на эффективность MnO_2 в РВК дополнительное влияние оказывает тип его кристаллографической модификации. В исследовании [136] сравнивали электрокаталитическую активность различных форм MnO_2 , таких как α - MnO_2 , полученный безрастворным способом, β - MnO_2 , δ - MnO_2 , и

аморфный MnO_2 . Оксиды α и β имеют туннельные структуры различных размеров, способные вмещать разные ионы благодаря уникальными адсорбционными свойствами, что важно для электрохимических реакций. δ - MnO_2 и аморфный MnO_2 имеют слоистую структуру; для δ - MnO_2 характерна кристаллическая структура бернессита, в то время как аморфный MnO_2 имеет более разупорядоченную слоистую структуру. Среди всех структур α - MnO_2 обладает наибольшим количеством кислородных дефектов и ионов Mn^{3+} , кроме того, метод приготовления без использования растворителя приводит к получению α - MnO_2 с большой удельной поверхностью и объемом пор, а также меньшим размером кристаллитов. Благодаря совокупности всех этих факторов, α - MnO_2 демонстрирует как лучшую электрокаталитическую активность в РВК и РОВ по отдельности, так и бифункциональную активность РВК/РОВ среди всех исследованных модификаций MnO_2 . Более того, для катализатора на основе α - MnO_2 отмечается также высокая стабильность в РВК/РОВ и селективность в отношении 4-х электронного восстановления кислорода.

Оксиды на основе Ni являются привлекательными благодаря своей высокой активности в РОВ. Для протекания РОВ требуются высокие приложенные потенциалы, вследствие чего реакцию обычно проводят в щелочном растворе. Как таковые, многие материалы являются плохими катализаторами для этой реакции по причине коррозии. Однако оксиды Ni показывают высокую стабильность и коррозионную стойкость в щелочных электролитах [127; 137]. Высокая эффективность NiO в РОВ также объясняется тем, что под приложенным потенциалом в щелочной среде он переходит в высоко активный NiOOH . Несоответствие решеток между NiO и NiOOH вызывает сжимающее напряжение в NiOOH , что приводит к снижению энергии адсорбции промежуточных продуктов РОВ и способствует значительному улучшению активности в РОВ [116]. Кроме того, отмечается, что брусковидная структура оксида никеля с высоким содержанием Ni^{3+} обладает наилучшей активностью в РОВ по сравнению с другими структурами за счет лучшей электропроводности, однако Ni^{2+} считается более стабильным [127].

Несмотря на высокую активность по отношению к РОВ, оксиды Ni проявляют низкую активность в РВК. В исследовании [127] показано, что ионы никеля имеют тенденцию мигрировать внутри кристаллических структур за счет восстановления Ni^{3+} до Ni^{2+} в ходе окислительно-восстановительных превращений. Это изменение структуры приводит к низкой обратимости РВК/РОВ, из-за чего бифункциональные свойства катализаторов ухудшаются. В работе [138] был получен бифункциональный электрокатализатор на основе оксида никеля, нанесенного на графен. Использование графена в качестве носителя способствовало равномерному распределению активных центров и увеличению электропроводности. Установлено, что активность Ni^{2+} в РОВ превосходила активность других катализаторов на

основе Co и Pt, тогда как активность в РВК была низкой, несмотря на повышенную электропроводность катализатора. Таким образом, высокая активность оксидов никеля в РОВ, но низкая в РВК, предполагает, что сам никель не является лучшим выбором в качестве бифункционального катализатора, однако он может быть эффективен в составе смешанных оксидов.

Введение второго или третьего металла при приготовлении электрокатализаторов на основе смешанных оксидных систем представляется привлекательным благодаря включению различных активных центров и возникновению синергетических взаимодействий между компонентами. Кроме того, электрохимические характеристики композитов могут быть улучшены путем изменения соотношения и концентрации металлов, а также кристаллической структуры, морфологии и распределения оксидных наночастиц на поверхности носителя [55; 124].

Среди смешанных оксидных систем наибольший интерес в качестве бифункциональных электрокатализаторов представляют оксиды со структурой перовскита (ABO_3) или шпинели (AB_2O_4) [116; 117]. Как перовскиты, так и шпинели представляют собой системы с различными комбинациями переходных металлов в положениях А и В. Разнообразие степеней окисления переходных металлов приводит к формированию широкого ряда оксидных структур. Следует отметить, что дефекты в перовскитной или шпинельной структуре, возникающие благодаря наличию вакансий или избытка кислорода, обеспечивают как высокую подвижность анионов кислорода, так и лучшую кинетику обмена кислорода, что в совокупности положительно влияет на бифункциональную электрокаталитическую активность РВК/РОВ данных систем. В отличие от шпинелей для синтеза перовскитов требуются высокие температуры, а их бифункциональная активность РВК/РОВ уступает активности шпинельных структур [117]. Преимущества использования шпинелей в качестве электрокатализаторов для РВК/РОВ включают их приемлемый уровень активности, широкую доступность, низкую стоимость, простоту синтеза, термодинамическую стабильность, низкое электрическое сопротивление и экологичность. Различные вариации в расположении катионов в кристаллической решетке шпинели приводят к образованию разных структур [117; 127]. В зависимости от распределения катионов, шпинели можно разделить на три типа: нормальные, обращенные и сложные шпинели (Рисунок 1.15) [117]. Чтобы отличить эти шпинели, вводится более точный формат: $A_{1-\lambda}B_\lambda(A_\lambda B_{2-\lambda})O_4$. Ионы перед скобками расположены в тетраэдрических позициях, а ионы в скобках – в октаэдрических позициях. Структуру образцов $A_{1-\lambda}B_\lambda(A_\lambda B_{2-\lambda})O_4$ при $\lambda = 0$ принято относить к типу «нормальной» шпинели (Рисунок 1.15 (а)), $\lambda = 1$ – «обращенной» шпинели (Рисунок 1.15 (б)), а $0 < \lambda < 1$ – сложной шпинели (Рисунок 1.15 (в)). В структуре шпинели сосуществование тетраэдрических и октаэдрических позиций обеспечивает множество локаций для размещения

различных катионов переходных металлов. Для типичных шпинелей (AB_2O_4), в тетраэдрических позициях (металл А) располагаются такие металлы, как Li, Mn, Zn, Cd, Co, Cu, Ni, Mg, Fe, Ca, Ge, Ba, в октаэдрических позициях (металл В) – Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ga, In, Mo.

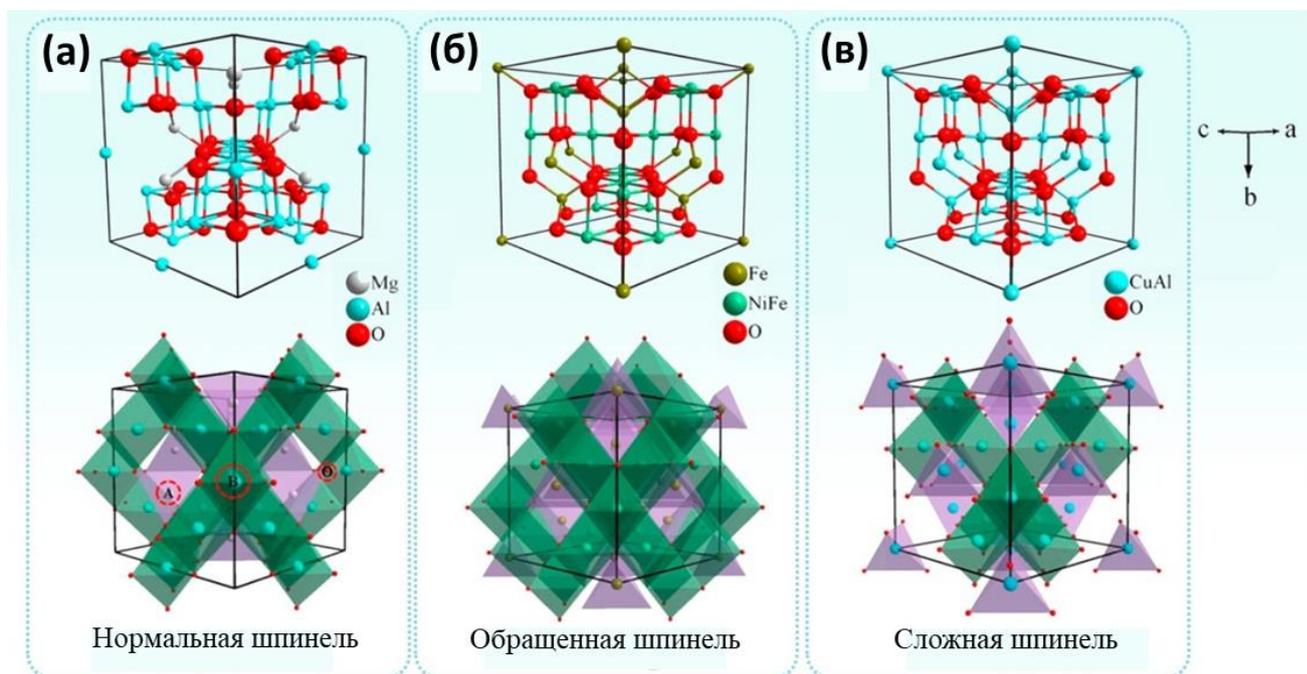


Рисунок 1.15 – Характерные структуры: (а) – нормальной шпинели ($MgAl_2O_4$); (б) – обращенной шпинели ($NiFe_2O_4$); (в) – сложной шпинели ($CuAl_2O_4$). Зеленые и фиолетовые многогранники являются октаэдрическим и тетраэдрическим позициями металлов, соответственно [117]

Как уже было рассмотрено выше, среди монооксидных систем оксиды Co и Mn являются наиболее эффективными бифункциональными катализаторами. Объединение их в одну систему может привести к созданию композитного материала, обладающего многообещающими свойствами. Оксиды на основе Co и Mn представлены широким рядом шпинельных структур с составом $CoMn_2O_4$ и $MnCo_2O_4$ [117]. $CoMn_2O_4$ представляет собой нормальную шпинель, в то время как $MnCo_2O_4$ описывается как обращенная шпинель, в которой Mn располагается в октаэдрических позициях, а Co как в тетраэдрических, так и октаэдрических. Шпинельная структура $MnCo_2O_4$ может быть представлена такими формами как $Co^{2+}[Co^{2+}Mn^{4+}]O_4$, $Co^{3+}[Mn^{2+}Co^{3+}]O_4$ и $Co^{2+}[Mn^{3+x}Co^{3-x}]O_4$, образование которых зависит от способа получения и температуры прокаливания. В работе [139] были синтезированы оксиды на основе Co и Mn со структурой шпинели $Mn_xCo_{3-x}O_4$ ($x = 0.8-1.4$) и протестированы в РОВ в 0.1 М КОН. Полученные катализаторы характеризовались мезопористой структурой с размером пор 10 нм и удельной поверхностью $260 \text{ м}^2/\text{г}$. Было показано, что все образцы превосходят по активности электрокатализатор на основе IrO_2 , который обеспечивал потенциал 1.6 В относительно ОБЭ

при плотности тока 10 mA/cm^2 . При этом наибольшую активность продемонстрировал MnCo_2O_4 (1.58 В при плотности тока 10 mA/cm^2). Авторы предполагают, что введение умеренного содержания Mn в шпинельный каркас приводит к улучшению электропроводности и окислительной способности, что в совокупности с оптимальной энергией адсорбции OH^- способствует плавному массопереносу и придает катализатору высокую активность в РОВ. В то же время в работе [140] исследовали влияние соотношения металлов в образцах $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ ($x = 0.0; 0.4; 0.8; 1.4; 1.9$ и 3.0), нанесенных на сажу, на их активность в РВК в 0.1 М КОН . Для всех образцов отмечается высокая дисперсность (размер частиц около 10 нм) и равномерное распределение оксидных частиц на углеродном носителе. В результате наибольшая активность наблюдалась для образца $\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4$ ($E_{1/2} = 0.77 \text{ В}$), а однокомпонентные Co_3O_4 ($x = 0.0$) и Mn_3O_4 ($x = 3.0$) оказались наименее активными. Авторы пришли к выводу, что в составе образцов $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ при $x \leq 2.0$, ионы Co^{3+} и Mn^{3+} , расположенные в октаэдрической позиции, подвергаются внутренней окислительно-восстановительной реакции с образованием пар Co^{2+} и Mn^{4+} , которые, в свою очередь, активны в РВК.

Кроме того, в литературе в качестве эффективных бифункциональных катализаторов рассматриваются системы на основе CoFe_2O_4 . CoFe_2O_4 имеет структуру сложной шпинели, в которой одна восьмая тетраэдрических позиций (А) занята Fe^{3+} , а половина октаэдрических позиций (В) занята Co^{2+} и Fe^{3+} [117]. Такие структуры демонстрируют хорошую электропроводность вследствие перескока электронов между валентными состояниями катионов в октаэдрических центрах и тем самым могут обеспечить высокую электрокаталитическую активность благодаря наличию необходимых поверхностных окислительно-восстановительных центров. В работе [141] было проведено сравнительное исследование РВК активности в 1 М КОН для ряда катализаторов на основе оксидов Co , Mn и Fe со структурой шпинели, нанесенных на углеродную сажу. Катализаторы получали с помощью гидротермального метода. Содержание оксидов составляло $40 \text{ масс.}\%$. Установлено, что для однокомпонентных образцов Co_3O_4 , Mn_3O_4 и Fe_3O_4 средний размер частиц составляет 18 , 30 и 30 нм , соответственно. Было показано, что активность в РВК падает в ряду $\text{Co} > \text{Mn} > \text{Fe}$. Добавление к Fe -содержащему катализатору второго элемента (Mn , Co , Ni или Cu) привело к увеличению как дисперсности оксидных частиц (средний размер частиц $8\text{-}12 \text{ нм}$), так и активности катализатора в РВК. Лучший результат среди железосодержащих систем показал образец CoFe_2O_4 (Рисунок 1.16 (в)), который обеспечил потенциал полувольты $E_{1/2} = 0.825 \text{ В}$ относительно ОВЭ. В то же время наибольшую активность в РВК среди всех исследуемых образцов имели двухкомпонентные CoMn_2O_4 (Рисунок 1.16 (б)) и MnCo_2O_4 (Рисунок 1.16 (а)) с $E_{1/2} = 0.834$ и 0.845 В относительно ОВЭ, соответственно. Следует отметить, что для CoMn_2O_4 и MnCo_2O_4 также наблюдалось уменьшение среднего размера частиц по сравнению с

однокомпонентными оксидными образцами до 12 и 15 нм, соответственно. Кроме того, CoMn_2O_4 и MnCo_2O_4 одновременно продемонстрировали высокую стабильность и селективность в отношении 4-х электронного пути в РВК.

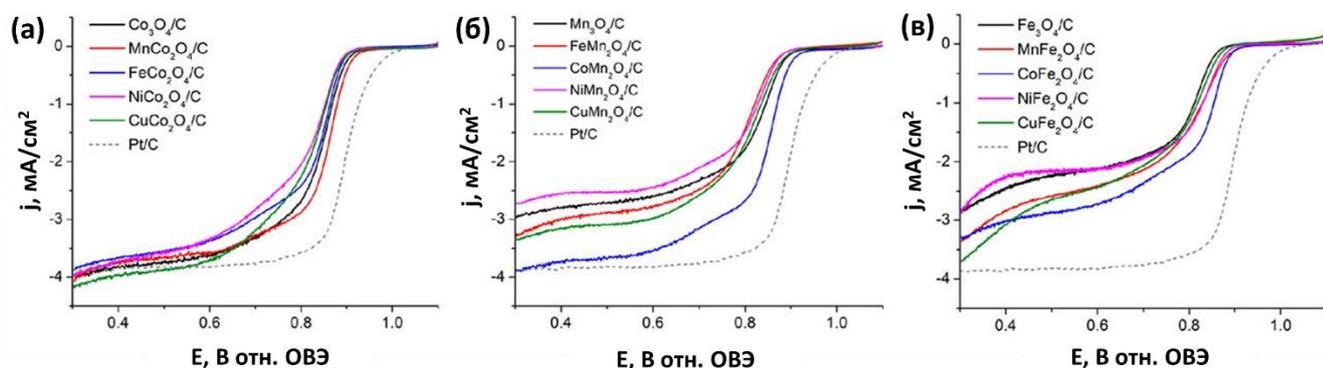


Рисунок 1.16 – Кривые ЛВА для образцов шпинельных электрокатализаторов на основе: (а) – Co, (б) – Mn и (в) – Fe в области потенциалов, соответствующих РВК. Вольтамперограммы записаны в насыщенном кислороде растворе 1 М КОН при скорости изменения потенциала 5 мВ/с и скорости вращения электрода 1600 об/мин [141]

В работе [127] сообщается, что двухкомпонентные оксидные системы CoNi показали высокую бифункциональную производительность в РВК/РОВ по сравнению с монокомпонентными оксидами кобальта и никеля. Известно, что смешанные оксиды Co и Ni могут иметь структуру обращенной шпинели (NiCo_2O_4) или структуру NaCl (NiCoO_2). Никель в составе NiCo_2O_4 занимает октаэдрические позиции, а Co распределен как в октаэдрических, так и тетраэдрических позициях. В некоторых исследованиях отмечается, что в структуре NiCo_2O_4 никель и кобальт присутствуют как в степени окисления 2+, так и 3+ [117; 142]. Варьируя содержания никеля в составе шпинели $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$, можно контролировать соотношение $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ и, в свою очередь, управлять электропроводностью катализатора, а также составом и доступностью его активных центров и, как следствие, управлять эффективностью катализатора в РВК и РОВ [143]. В работе [144] исследовали влияние содержания Ni на бифункциональную активность катализаторов на основе $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ ($x = 0 - 0.9$), нанесенных на никелевую фольгу. Системы $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ ($x = 0 - 0.9$) были получены методом электрохимического осаждения с последующим прокаливанием при температуре 300 °С. Для всех образцов $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ характерна структура шпинели, а увеличение содержания никеля в их составе от $x = 0.4$ до $x = 0.9$ приводит к уменьшению размера ОКР от 11 до 8 нм, соответственно. При этом лучшая активность как в РВК, так и в РОВ среди всех исследованных $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ наблюдается для образцов с $x = 0.4$ и 0.6. Увеличение содержания никеля до $x = 0.9$ приводит к падению эффективности двухкомпонентных систем в РВК и РОВ, что может быть связано со снижением электропроводности в результате уменьшения размера частиц. В РВК образцы $\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4$ и

$\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{2.4}\text{O}_4$ продемонстрировали потенциалы 0.79 и 0.78 В относительно ОБЭ при плотности тока -3 mA/cm^2 , соответственно, уступающие коммерческому катализатору 20% Pt/C ($E_{\text{РВК}}(-3 \text{ mA/cm}^2) = 0.86 \text{ В}$ относительно ОБЭ). В то же время катализатор $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{2.4}\text{O}_4$ показал высокую селективность в РВК по пути 4-х электронного восстановления кислорода с числом переноса электронов равным 3.9. В РОВ катализаторы $\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4$ и $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{2.4}\text{O}_4$ достигли потенциалов 1.75 и 1.76 В относительно ОБЭ при плотности тока $+10 \text{ mA/cm}^2$, соответственно, что значительно превосходит активность 20% Pt/C ($E_{\text{РОВ}}(+10 \text{ mA/cm}^2) = 2.02 \text{ В}$ относительно ОБЭ), но уступает активности 20% Ir/C ($E_{\text{РОВ}}(+10 \text{ mA/cm}^2) = 1.61 \text{ В}$ относительно ОБЭ). Кроме того, в текущей работе была дополнительно исследована устойчивость катализатора $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{2.4}\text{O}_4$ по отношению к метанолу, поскольку известно, что многие современные катализаторы подвержены отравлению метанолом. В результате было показано, что после воздействия метанола на коммерческий катализатор 20% Pt/C наблюдается снижение плотности тока на 46% в РВК, тогда как для $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{2.4}\text{O}_4$ наблюдаемое снижение составило не более 6%. На основании результатов проведенных исследований авторы делают вывод, что образцы $\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4$ и $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{2.4}\text{O}_4$ демонстрируют меньшие значения разницы потенциалов РОВ и РВК ($\Delta E = E_{\text{РОВ}}(+10 \text{ mA/cm}^2) - E_{\text{РВК}}(-3 \text{ mA/cm}^2)$) по сравнению с коммерческими системами на основе благородных металлов, что делает данные образцы эффективными в качестве бифункциональных электрокатализаторов.

В работе [145] было проведено сравнительное исследование бифункциональной активности в РВК/РОВ в 1 М КОН однокомпонентных оксидов NiO и Co_3O_4 с двухкомпонентным оксидом NiCoO_2 . С целью улучшения электропроводности все оксиды были нанесены на углеродную сажу в массовом соотношении оксид: сажа = 30:70. Для всех исследованных образцов средний размер оксидных частиц составлял 10-15 нм. Было показано, что двухкомпонентная оксидная система NiCoO_2 имеет лучшую активность как в РВК, так и в РОВ по сравнению с NiO и Co_3O_4 . В РВК однокомпонентные NiO и Co_3O_4 характеризуются потенциалами полуволны 0.79 и 0.77 В относительно ОБЭ, соответственно, тогда как $E_{1/2}$ для NiCoO_2 составляет 0.85, при этом для двухкомпонентного образца наблюдается более высокая плотность диффузионного тока. В то же время NiCoO_2 демонстрирует высокую селективность РВК по пути 4-х электронного восстановления кислорода, достигая значения числа переноса электронов $n = 3.86$, тогда как для NiO и Co_3O_4 $n = 3.31$ и 3.20, соответственно. В РОВ потенциал при плотности тока 10 mA/cm^2 для образца NiCoO_2 составляет 1.6 В, а для однокомпонентных оксидных катализаторов – 1.7 В. Для NiCoO_2 наблюдается пик при потенциале 1.26 В относительно ОБЭ, который, как предполагают авторы, соответствует окислению Ni^{2+} и Co^{2+} до более активных в РОВ соединений NiOOH и CoOOH. Исследование

долговременной стабильности образца NiCoO_2 показывает снижение плотности тока не более чем на 15% как в РОВ, так и в РВК после 24 часов тестирования.

Анализ литературных данных позволил установить, что образцы на основе смешанных оксидов Mn и Ni также могут быть использованы в качестве эффективных бифункциональных электрокатализаторов [127]. В работе [146] было проведено сравнительное исследование РВК/РОВ активности в 0.1 М КОН для смешанных оксидов на основе Mn и Ni со структурой ильменита (NiMnO_3) и шпинели (NiMn_2O_4), а также их гибридов $\text{NiMnO}_3/\text{NiMn}_2\text{O}_4$ с различным соотношением фаз. Отмечается, что средний размер однофазных частиц NiMnO_3 и NiMn_2O_4 составляет 11 и 10 нм, соответственно, тогда как для гибридов, вне зависимости от соотношения $\text{NiMnO}_3/\text{NiMn}_2\text{O}_4$ фаз, наблюдается меньший средний размер частиц – 7-8 нм. В результате было показано, что по сравнению с однофазными системами гибриды $\text{NiMnO}_3/\text{NiMn}_2\text{O}_4$ являются более эффективными катализаторами как РВК, так и РОВ. Наиболее активный в РВК катализатор, гибрид с соотношением $\text{NiMnO}_3:\text{NiMn}_2\text{O}_4 = 1.57$, достигает потенциала 0.76 В относительно ОВЭ при плотности тока -3 mA/cm^2 . Тем не менее активность данного катализатора ниже активности коммерческого образца 20% Pt/C, который показывает потенциал 0.87 В относительно ОВЭ при плотности тока -3 mA/cm^2 . С другой стороны, лучшую активность в РОВ, $E_{\text{РОВ}}(10 \text{ mA/cm}^2) = 1.61 \text{ В}$ относительно ОВЭ имеет гибрид с соотношением $\text{NiMnO}_3:\text{NiMn}_2\text{O}_4 = 0.61$, эффективность которого превышает IrO_2 (1.65 В относительно ОВЭ при плотности тока $+10 \text{ mA/cm}^2$). При этом данный катализатор также показывает наибольшую бифункциональную эффективность РВК/РОВ, демонстрируя разность потенциалов ΔE между $E_{\text{РОВ}}$ при плотности тока $+10 \text{ mA/cm}^2$ и $E_{\text{РВК}}$ при плотности тока -3 mA/cm^2 равную 0.88 В. Кроме того, для гибридов $\text{NiMnO}_3/\text{NiMn}_2\text{O}_4$ отмечается преимущественное протекание РВК по пути 4-х электронного восстановления кислорода, а также высокая стабильность как в РВК, так и в РОВ. Авторы предполагают, что использование гибридной системы $\text{NiMnO}_3/\text{NiMn}_2\text{O}_4$ приводит к повышению эффективности переноса заряда между электродом и нанесенным на него катализатором. Также отмечается, что большое содержание поверхностного Ni^{3+} облегчает процессы РОВ, в то время как высокое содержание Mn^{3+} и низкое Mn^{4+} благоприятствует протеканию РВК.

В отличие от выше рассмотренных бикомпонентных оксидных систем, в которых добавление второго металла приводило к росту бифункциональной активности РВК/РОВ, добавление железа в состав никелевых катализаторов в основном способствует улучшению их стабильности и активности в РОВ в щелочной среде [127]. В работе [147] была исследована активность в РОВ оксидных Ni-Fe пленок толщиной 70 нм, нанесенных на золотой электрод, в зависимости от соотношения Ni:Fe. В результате установлено, что при содержании Fe в катализаторе в диапазоне от 15 до 60 ат.% наблюдаемый $E_{\text{РОВ}}$ потенциал не превышает 1.53 В

относительно ОВЭ при плотности тока $+10 \text{ mA/cm}^2$ (Рисунок 1.17). Лучшей активностью в РОВ обладает образец с содержанием Fe – 40 ат. %, для которого $E_{\text{РОВ}}=1.48 \text{ В}$ относительно ОВЭ при плотности тока $+10 \text{ mA/cm}^2$. При содержании железа в образцах менее 15 и более 60 ат.% происходит резкое снижение активности в РОВ.

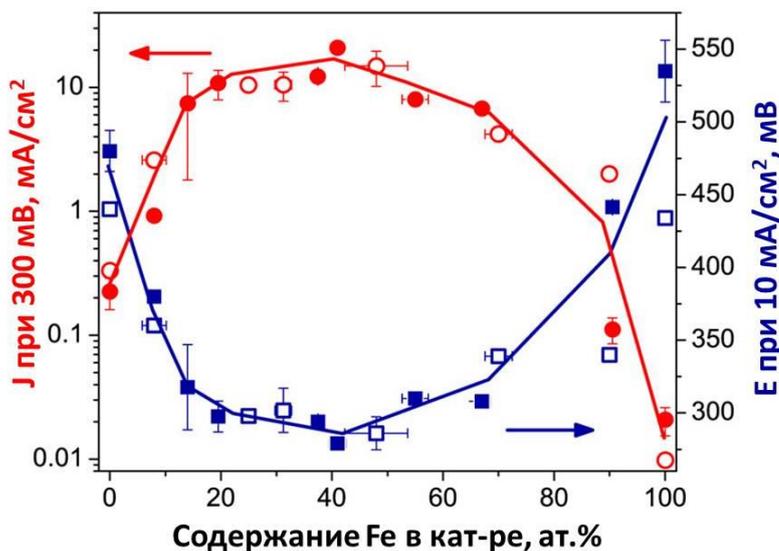


Рисунок 1.17 – Активность в РОВ катализаторов Ni-Fe, измеренная при перенапряжении 300 мВ (шкала слева) или удельной плотности тока 10 mA/cm^2 (шкала справа) в 0.1 М КОН, в зависимости от состава катализатора [147]

Установлено, что добавление железа приводит к увеличению восстановительного потенциала $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$ более чем на 150 мВ (Рисунок 1.18). Авторы предполагают, что добавка Fe препятствует окислению Ni^{2+} до Ni^{3+} с образованием NiOOH, а также отмечается, что введение Fe приводит к изменению локального окружения Ni в NiOOH, что в совокупности оказывает значительное влияние на активность Ni-Fe катализаторов в РОВ. В других работах [116; 120; 148] также отмечается, что железо может легко включаться в структуру NiOOH, тем самым значительно увеличивая активность в РОВ.

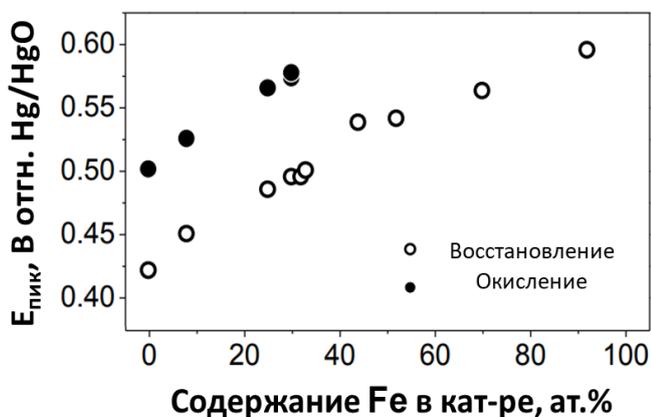


Рисунок 1.18 – Зависимость пиков потенциала окислительно-восстановительного перехода $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$ от содержания железа [147]

В работе [149] была исследована активность оксидных образцов Fe-Ni в РВК в 0.1 М КОН. Методом гидротермального синтеза были получены образцы чистой NiFe_2O_4 шпинели с размером частиц 20-40 нм и нанесенный катализатор NiFe_2O_4 /графен с размером частиц 25-50 нм. В результате было показано, что для образца NiFe_2O_4 /графен значение потенциала полуволны составляет 0.58 В относительно ОБЭ, что превышает активность отдельных компонент – шпинель NiFe_2O_4 и графен. Кроме того, для образца NiFe_2O_4 /графен отмечается преимущественное протекание РВК по пути 4-х электронного восстановления кислорода, тогда как для чистого NiFe_2O_4 процесс РВК проходит в основном через 2-х электронное восстановление кислорода. Тем не менее активность катализатора NiFe_2O_4 /графен в РВК значительно уступает эффективности коммерческого катализатора Pt/C, для которого потенциал полуволны составляет 0.81 В относительно ОБЭ.

Один из основных недостатков использования оксидов переходных металлов в качестве электрокатализаторов связан с их низкой электропроводностью. Структура шпинели многих оксидов переходных металлов содержит вакансии и дефекты решетки, что позволяет добавлять в структуру легирующие примеси, такие как азот, изменяя электропроводность катализатора [127]. Оксиды переходных металлов также можно комбинировать с углеродными материалами, что является еще одним возможным путем улучшения электрических свойств получаемых катализаторов. Углеродные наноматериалы обладают сравнительно высокой электропроводностью, большой площадью поверхности и низкой стоимостью. Как было показано в *разделе 1.2*, функционализация углеродных материалов широко используется для дополнительного контроля распределения и дисперсности оксидов переходных металлов в их структуре, а также для управления электронной структурой углеродного материала. Кроме того, в ряде работ сообщается, что углеродные наноматериалы, допированные азотом, показывают высокую активность как в РВК [150; 151], так и в РОВ [152] по отдельности, а также в качестве бифункциональных электрокатализаторов РВК/РОВ [153; 154]. Успешное управление электрокаталитическими характеристиками азотсодержащих углеродных наноматериалов требует детального понимания типа и концентрации поверхностных активных N-центров, ответственных за каждую из реакций. Отмечается, что активные центры РВК должны обладать электронодонорными свойствами, тогда как электроноакцепторные группы действуют как активные центры РОВ [154]. Во многих работах [155; 156] сообщается, что при допировании углеродной структуры азотом в основном образуются N_{pyrid} и N_{Q} группы, содержание которых увеличивается с ростом общего содержания азота в материале. При этом отмечается увеличение активности азотсодержащих углеродных материалов как в РОВ, так и в РВК с ростом общего содержания азота в их структуре. В литературе описываются противоречивые данные, касающиеся активных азотных центров в углеродной структуре,

ответственных за РВК и РОВ. В нескольких работах [55; 157] предполагается, что N_{pyrid} более активен в РВК, чем N_Q , тогда как в [158] авторы считают, что графитные N-центры ответственны за наблюдаемую активность в РВК. Отмечается, что атомы азота способствуют образованию положительного заряда на соседних атомах углерода, которые в свою очередь легче адсорбируют OH^- и, соответственно, проявляют большую активность в процессах РВК и РОВ [48; 55; 56; 159]. Также под приложенным потенциалом атомы азота могут претерпевать процесс гидрирования, который приводит к повышению реакционной способности окружающих атомов углерода [48].

В работе [56] с помощью расчетов на основе теории функционала плотности было показано, что введение азота в структуру УНТ приводит к делокализации заряда. На атоме азота образуется отрицательный заряд, при этом связанные с ним атомы углерода приобретают положительный заряд (Рисунок 1.19 (а)).

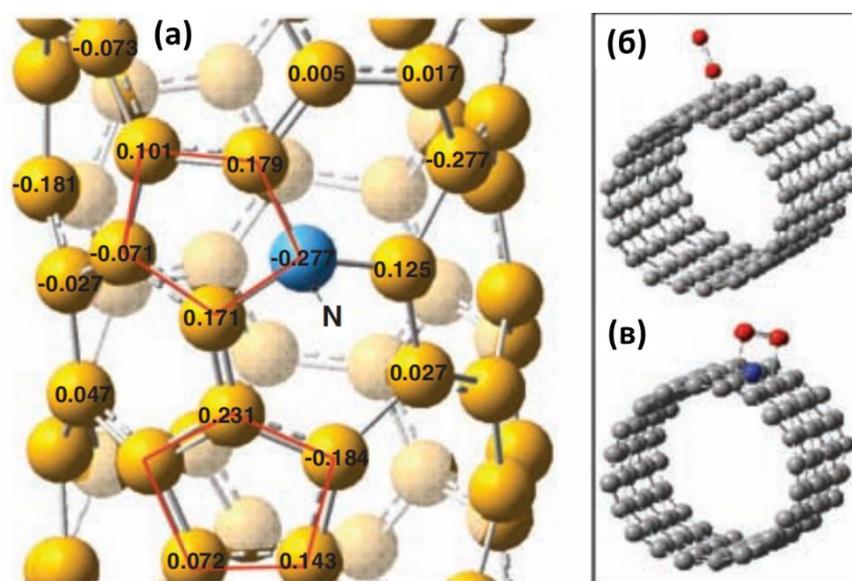


Рисунок 1.19 – Квантово-механические расчеты: (а) – распределение заряда в азотированной нанотрубке; (б) – адсорбция кислорода на исходной УНТ; (в) – адсорбция кислорода на азотированной УНТ

По мнению авторов, в результате изменения распределения заряда, происходит смена механизма адсорбции кислорода. В случае исходных УНТ молекула кислорода адсорбируется одним из своих атомов (Рисунок 1.19 (б)). При этом на N-УНТ кислород адсорбируется обоими атомами (Рисунок 1.19 (в)), что, в свою очередь, способствует более высокой реакционной способности O_2 .

Важно отметить, что в большинстве случаев трудно установить вклад отдельных групп азота, поскольку в азотсодержащих углеродных наноматериалах часто одновременно присутствует набор его различных форм. В ряде работ было высказано предположение, что именно присутствие различных комбинаций форм азота (а именно, пиридиновых, графитных и

пиррольных) отвечает за активность азотсодержащих углеродных наноматериалов в РВК [150; 160]. В дополнение к этому в работе [161] сообщается, что на характеристики азотсодержащих углеродных наноматериалов в РВК влияет не только содержание и тип форм азота, но и структурные особенности, морфология и дефектность углеродного материала. Так, в исследовании [162] было показано, что углеродные нанотрубки способны эффективнее катализировать РВК по сравнению с такими углеродными материалами как графит, сажа и активированный уголь. Также отмечается лучшая селективность УНТ в отношении 4-х электронного восстановления кислорода, что дополнительно было подтверждено в работе [163], в которой с помощью моделирования методом молекулярной динамики было показано, что увеличение кривизны графенового листа приводит к снижению энергии адсорбции кислорода и промежуточных соединений.

Помимо использования УНТ в качестве безметалловых электрокатализаторов, во многих работах [116; 164; 165] отмечается, что использование нанотрубок в качестве носителя для оксидных электрокатализаторов позволяет улучшить их бифункциональную эффективность РВК/РОВ в щелочной среде за счет синергетического эффекта от комбинирования компонентов различной природы. В работе [166] была продемонстрирована высокая бифункциональная активность в РВК/РОВ в 0.1 М КОН для MnCo_2O_4 , нанесенного на УНТ (80 масс.% MnCo_2O_4 /УНТ) и азотированный графен (80 масс.% MnCo_2O_4 /N-rGO), в сравнении с активностью отдельных компонентов. Отмечается, что размер частиц чистого MnCo_2O_4 составляет 30-60 нм, тогда как для MnCo_2O_4 , нанесенного на углеродные носители, средний размер частиц составляет менее 10 нм. Катализатор MnCo_2O_4 /УНТ показывает лучшую активность в РОВ среди всех исследованных образцов, но незначительно уступает активности MnCo_2O_4 /N-rGO в РВК (Рисунок 1.20).

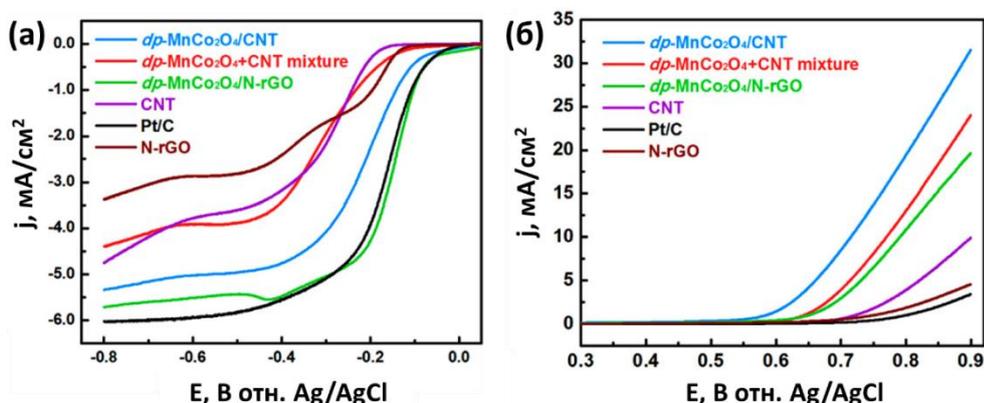


Рисунок 1.20 – Кривые ЛВА для образцов MnCo_2O_4 на углеродных носителях, соответствующие областям потенциалов: (а) – РВК и (б) – РОВ. Вольтамперограммы записаны в насыщенном кислороде в растворе 0.1 М КОН при скорости изменения потенциала 5 мВ/с и скорости вращения электрода 1600 об/мин [166]

При этом было показано, что активность гибридного материала с распределенными частицами MnCo_2O_4 в структуре УНТ значительно превосходит активность механической смеси MnCo_2O_4 и УНТ как в РОВ, так и в РВК, что свидетельствует о синергетическом эффекте взаимодействия оксидных частиц MnCo_2O_4 и углеродной структуры. Кроме того, образец $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{УНТ}$ в РВК демонстрирует высокую селективность в отношении 4-х электронного восстановления кислорода, достигая значения числа переноса электронов равного 4. Также данный катализатор показал длительную стабильность в течение 64 циклов заряда-разряда (768 часов).

В исследовании [167] была продемонстрирована возможность улучшения эффективности CoFe_2O_4 катализатора как в РОВ, так и в РВК путем его нанесения на УНТ. В результате был получен катализатор 70 масс.% $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{УНТ}$ с размером оксидных частиц 2.0-3.4 нм, тогда как для массивного образца CoFe_2O_4 размер частиц составляет 10-20 нм. Как следствие, катализатор 70 масс.% $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{УНТ}$ продемонстрировал значительное увеличение бифункциональной активности в РВК/РОВ относительно массивного CoFe_2O_4 , а также более высокую селективность в РВК с выходом пероксида водорода менее 10%. Кроме того, тестирование долговременной стабильности $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{УНТ}$ в РВК и РОВ показало, что активность в РВК для данного катализатора через 12 часов падает менее чем на 1%, при этом активность в РОВ в течение этого времени падает на 15%.

В работе [168] была исследована бифункциональная активность $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{МУНТ}$ в РВК/РОВ в 0.1 М КОН. Двухкомпонентный оксидный катализатор был получен методом гидротермального синтеза и характеризуется равномерным распределением оксидных частиц на МУНТ с размером 10-20 нм. $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{МУНТ}$ продемонстрировал более высокую активность как в РОВ, так и в РВК в сравнении с отдельными компонентами – шпинелью NiFe_2O_4 и МУНТ. В РВК для $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{МУНТ}$ $E_{\text{РВК}}$ потенциал составляет 0.54 В относительно ОБЭ при плотности тока -3 мА/см^2 , что значительно ниже, чем активность в РВК, которую демонстрирует Pt/C (более 0.8 В). Однако отмечается, что $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{МУНТ}$ проводит РВК преимущественно по пути 4-х электронного восстановления кислорода. В случае РОВ образец $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{МУНТ}$ достигает потенциала 1.56 В относительно ОБЭ при плотности тока $+10 \text{ мА/см}^2$, что сравнимо с активностью коммерческих IrO_2 и RuO_2 (1.6 В относительно ОБЭ). Кроме того, отмечается высокая стабильность катализатора $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{МУНТ}$ в РОВ и РВК в течение 5.5 часов. Падение активности катализатора в ходе циклических испытаний не превышало 16% как в РОВ, так и в РВК.

Анализ литературных данных показал, что активность электрокатализаторов на основе оксидов переходных металлов в РВК и РОВ в щелочной среде зависит главным образом от их состава. Так, оксиды Co и Mn демонстрируют относительно высокую эффективность как в РВК,

так и в РОВ, за счет чего данные системы могут использоваться в качестве бифункциональных электрокатализаторов. В то же время оксиды Ni показывают одни из самых низких потенциалов в РОВ, но имеют недостаточную активность в РВК. Одним из перспективных способов улучшения электрохимических характеристик катализаторов на основе оксидов переходных металлов является объединение различных металлов в единую оксидную систему, что, как предполагается, приведет к включению различных активных центров и возникновению синергетических взаимодействий между компонентами. Таким образом, двухкомпонентные электрокаталитические системы на основе оксидов переходных металлов, по сравнению с однокомпонентными, являются более эффективными как в РВК и РОВ в щелочной среде по отдельности, так и имеют более высокую бифункциональную активность РВК/РОВ. Среди смешанных оксидных систем наибольший интерес в качестве бифункциональных электрокатализаторов представляют оксиды со структурой перовскита и шпинели. В отличие от шпинелей для синтеза перовскитов требуются высокие температуры, а их бифункциональная активность РВК/РОВ уступает активности шпинельных структур. Преимущества использования шпинелей в качестве электрокатализаторов для РВК/РОВ включают их приемлемый уровень активности, широкую доступность, низкую стоимость, простоту синтеза, термодинамическую стабильность, низкое электрическое сопротивление и экологичность. Кроме того, различные вариации в расположении катионов в кристаллической решетке шпинели приводят к образованию разных структур.

Однако использование оксидов переходных металлов в качестве электрокатализаторов в целом ограничивается их плохой электропроводностью. Напротив, углеродные наноматериалы, в частности УНТ, обладают высокой электропроводностью и удельной поверхностью, но имеют сравнительно низкую электрокаталитическую активность в РВК и РОВ. В то же время бифункциональная активность УНТ в РВК/РОВ может быть частично улучшена путем допирования их структуры атомами азота. Как следствие, разработка композитных материалов, содержащих оксиды переходных металлов и УНТ, позволяет преодолеть соответствующие индивидуальные ограничения обоих материалов и получить высокопроизводительные бифункциональные системы.

1.5 Заключение к литературному обзору

На основании проведенного литературного обзора можно сделать вывод, что системы на основе углеродных нанотрубок и оксидов переходных металлов являются перспективными материалами в качестве бифункциональных электрокатализаторов реакций электровосстановления кислорода и электроокисления воды в щелочной среде, протекающих в обратимых топливных элементах и металл-воздушных батареях. При этом оксиды переходных металлов обладают бифункциональной активностью в РВК/РОВ, в то время как УНТ, выполняя

роль носителя, выступают в качестве проводящей сети с высокой удельной поверхностью. Структура и электрофизические свойства УНТ зависят от условий их получения и типа используемого катализатора. Состав катализатора, используемого для синтеза УНТ, оказывает решающее значение на такие параметры нанотрубок как длина, внутренний и внешний диаметр, аспектное отношение, чистота и дефектность. В качестве катализаторов синтеза УНТ наиболее привлекательными являются сплавные системы на основе Fe, Co и Ni. Варьирование состава и соотношения металлов активного компонента катализатора позволяет не только достигать высокого выхода УНТ, но и регулировать структурные характеристики нанотрубок.

Функционализация УНТ способствует появлению гидрофильных свойств у нанотрубок, а также образованию дополнительных дефектов их стенок, что, в свою очередь, необходимо для контролируемого распределения оксидных частиц в структуре УНТ. Дополнительное введение атомов азота приводит к изменению их электронной структуры, что положительно сказывается на бифункциональной активности нанотрубок в РВК/РОВ. Тем не менее в литературе представлены противоречивые данные о том, какие азотсодержащие группы и каким образом влияют на электрокаталитическую активность УНТ.

Анализ литературных данных, посвященный исследованиям одно- и двухкомпонентных оксидных Fe, Co, Ni, Mn/УНТ электрокаталитических систем, показывает, что образцы на основе смешанных оксидов имеют более высокую бифункциональную активность РВК/РОВ благодаря включению различных активных центров и возникновению синергетических взаимодействий между компонентами. Однако в своем большинстве представленные системы обладают недостаточной селективностью или низкой стабильностью. Таким образом, создание высокопроизводительных бифункциональных электрокатализаторов РВК/РОВ для обратимых топливных элементов и металл-воздушных батарей, имеющих одновременно высокую стабильность и селективность, остается актуальной задачей.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1 Приготовление и охарактеризование катализаторов синтеза МУНТ

Для приготовления катализаторов синтеза МУНТ был выбран метод полимеризованных комплексных предшественников (метод Пекини), основанный на диспергировании металлов активного компонента и носителя в полимерной матрице с ее последующим выжиганием. Этим методом была получена серия катализаторов, где в роли активного компонента выступают металлы Fe, Co, Ni, или би- (Fe-Co, Fe-Ni, Fe-Mo, Co-Ni, Co-Mo) и триметаллические (Fe-Co-Ni) сплавы, а в качестве носителя – алюминийсодержащие оксиды (Al_2O_3). Для приготовления каталитических систем сначала готовили раствор полимерной матрицы путем растворения навески лимонной кислоты (ЛК) $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (ЧДА, «Реахим») в полиспирте (ПС) с мольным соотношением компонентов ЛК:ПС = 1÷4 при нагревании до 90 °С и перемешивании. Далее в полученную смесь постепенно приливали нагретые до 80 - 90 °С растворы предшественников металлов активного компонента и носителя. В качестве предшественников активного компонента использовали $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ (ЧДА, «Реахим»), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (ЧДА, «Реахим»), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (ЧДА, «Реахим») и $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \times 4\text{H}_2\text{O}$ (ЧДА, «Реахим»), предшественник носителя – $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ (ЧДА, «Реахим»). Раствор упаривали при температуре 90-95 °С при перемешивании до образования густой вязкой смеси, после чего ее помещали в печь и просушивали на воздухе в течение 3-4 часов при температуре 200 °С. Далее полученную твердую смолу прокаливали на воздухе при постепенном подъеме температуры (2 °С/мин) до 500-550 °С и выдерживали при данной температуре в течение 1.0 - 1.5 часов для выжигания органической матрицы. В результате были получены серии моно- (Fe, Co, Ni); би- (Fe_2Co , Fe_2Ni , CoNi , Fe_2Mo , Fe_{16}Mo , Co_2Mo , Co_{16}Mo) и триметаллических (Fe_2CoNi , Fe_4CoNi)/ Al_2O_3 катализаторов с содержанием активного компонента – 40 масс. %.

Состав всех полученных катализаторов контролировали с помощью рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (РФЛА). Исследования были проведены на анализаторе ARL-Advant'x с Rh анодом рентгеновской трубки в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН к.х.н. Ждановым А.А. Для проведения анализа использовали цилиндрическую ячейку диаметром 34 мм, дно которой было покрыто пленкой из спектролена толщиной 6 мм. В данную ячейку помещали 6-7 см³ образца катализатора. Элементный состав и процентное содержание элементов оценивали с помощью программы для нестандартного анализа UniQuant.

Исследование фазового состава и структуры исходных моно-, би- и триметаллических образцов катализаторов, прокаленных при температуре 560 °С, проводили методом рентгенофазового анализа (РФА) с использованием ARL X'TRA дифрактометра (Thermo

Electron Corporation, Швейцария). Длина волны излучения составляла $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ (CuK α). Регистрацию рентгенограмм выполняли в диапазоне углов 2θ от 18° до 70° с шагом 0.05° , время накопления – 3 секунды. Фазовый анализ рентгенограмм проводили с использованием базы данных ICDD PDF-2. Количественный анализ рентгенограмм проводили с помощью программы Fityk [169]. Оценка области когерентного рассеяния (ОКР) для высокодисперсных образцов выполнялась по формуле Шеррера:

$$\text{ОКР(нм)} = \frac{0.94 * \lambda}{\beta * \cos(\theta)}, \quad (2.1)$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения CuK α ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$), β – полуширина на половине максимума пика, θ – угол Брэгга дифракционного пика. Исследования были проведены в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН Селютиным А.Г.

Методом *in-situ* РФА на синхротронном излучении было исследовано изменение фазового состава и условий активации Fe-Мо и Со-Мо катализаторов в условиях реакции роста МУНТ. Эксперименты были проведены на станции синхротронного излучения в Сибирском центре синхротронного и терагерцового излучения (Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН) на ускорителе ВЭПП-3 (длина 74.4 м, энергия инжекции 350 МэВ, максимальная энергия 2000 МэВ) Селютиным А.Г. и к.х.н. Красниковым Д.В. Образец помещали в высокотемпературную камеру XRK-900 (Anton Paar, Австрия) с однокоординатным детектором OD-3M, в качестве стандарта использовался образец SRM 676 (корунд, Al₂O₃). Длина волны излучения составляла 1.017 Å(Si). Дифрактограммы исходных образцов Fe-Мо и Со-Мо катализаторов записывали как при комнатной температуре, так и при нагревании образца до реакционной температуры процесса CVD (680 °C) в атмосфере азота. В ходе основного *in situ* эксперимента Fe-Мо и Со-Мо системы нагревали в токе азота (чистота >99.9%), после чего подавали смесь этилена с азотом в соотношении 1:1 и общей скоростью потока 200 мл/мин при температуре 675-680 °C. Регистрацию рентгенограмм выполняли в диапазоне углов 2θ от 18° до 70° с шагом 0.05° каждые 5 секунд до расфокусировки геометрии эксперимента. Идентификацию фаз производили на основании базы данных ICDD PDF-2.

Исследование текстурных характеристик моно-, би- и триметаллических катализаторов проводили методом *низкотемпературной адсорбции азота*. Изотермы адсорбции N₂ были записаны на приборе ASAP-2400 фирмы Micromeritics (США) при температуре 77К. Эти изотермы использовали для расчета суммарной поверхности методом БЭТ (по величине адсорбции при относительном давлении азота ~ 0.99). Исследования были проведены в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН Ефименко Т.Я.

2.2 Получение МУНТ и N-МУНТ методом CVD этилена

Образцы МУНТ были получены методом CVD этилена на поверхности моно- (Fe, Co, Ni), би- (Fe_2Co , Fe_2Ni , CoNi , Fe_2Mo , Fe_{16}Mo , Co_2Mo , Co_{16}Mo) и триметаллических (Fe_2CoNi , Fe_4CoNi)/ Al_2O_3 катализаторов. В синтезе использовался аргон высокой чистоты (99.998%) и этилен полимеризационной чистоты (ГОСТ 25070-2013). Для синтеза МУНТ навеску катализатора (50-60 мг) помещали в кварцевую трубку, которая располагалась в центре трубчатого кварцевого реактора, нагретого до реакционной температуры 680 °С; затем катализатор продували в потоке аргона со скоростью 200 мл/мин в течение 5 минут, после чего подавали реакционную смесь (50% C_2H_4 /50% Ar, скорость потока 400 мл/мин) в течение 15 минут. Далее кварцевая трубка с полученным образцом МУНТ выдвигалась из горячей зоны реактора и охлаждалась в токе аргона. Схема установки, используемой для синтеза МУНТ, изображена Рисунке 2.1.

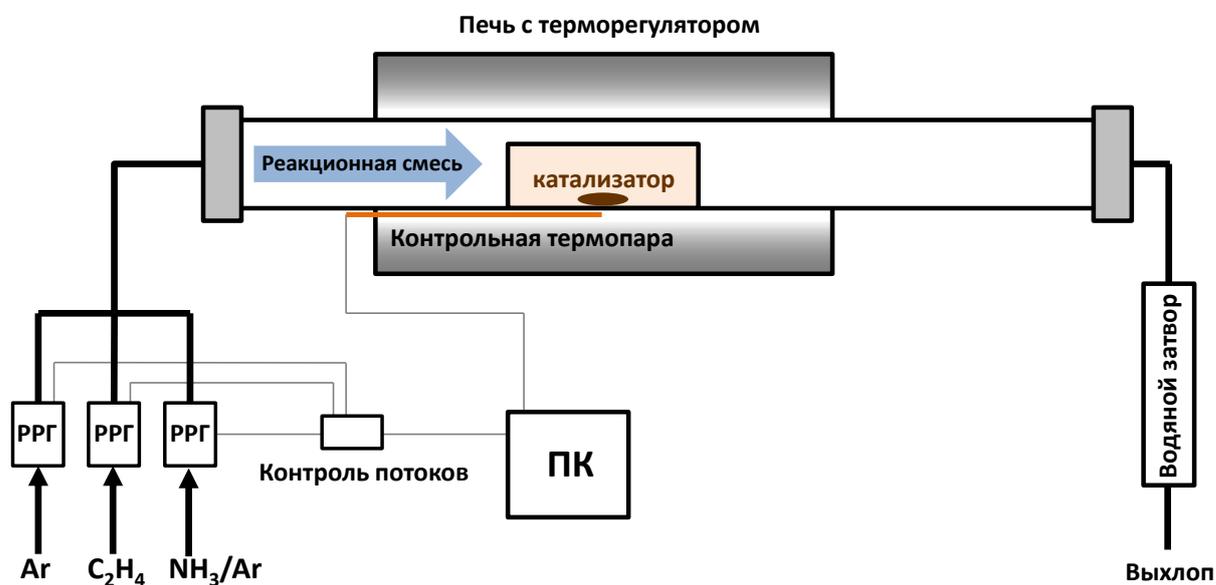


Рисунок 2.1 – Схема установки синтеза МУНТ, где РРГ – регулятор расхода газа, ПК – персональный компьютер

Синтез МУНТ, модифицированных азотсодержащими группами, проводили на $\text{Fe}_2\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторе с использованием аммиак-содержащей газовой смеси (2-8 об.% NH_3 + 48-42 об.% C_2H_4 + 50 об.% Ar). Для этого, $\text{Fe}_2\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатор сначала продували аргоном в течение 5 минут, а затем в течение 1.5 минут активировали в газовой смеси 50 об.% C_2H_4 /50 об.% Ar. Далее подавали аммиак-содержащую газовую смесь, в которой выдерживали образец от 1.5 до 58.5 минут при температуре 680 °С. Полученные образцы были обозначены как N(x%)-МУНТ, где x - содержание аммиака 2-8 об.% в реакционной среде.

Методом *in-situ* РФА на синхротронном излучении было исследовано изменение фазового состава и условий активации Fe_2Co катализатора в условиях реакции роста N-МУНТ. Эксперименты проводили аналогично процедуре, описанной в разделе 2.1. Катализатор

$\text{Fe}_2\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ нагревали в токе аргона до температуры 675 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин. Затем подавали реакционную смесь (2-8 об.% NH_3 + 48-42 об.% C_2H_4 + 50 об.% Ar) с общей скоростью потока 200 мл/мин при температуре 675-680 °С. Регистрацию рентгенограмм выполняли в диапазоне углов 2θ от 18 до 70° с шагом 0.05° каждые 5 секунд до расфокусировки геометрии эксперимента. Идентификацию фаз производили на основании базы данных ICDD PDF-2. Исследования были проведены в Институте ядерной физики им/ Г.И. Будкера СО РАН Селютиным А.Г.

Выход (N-)МУНТ (ω), полученных в реакции каталитического газофазного разложения этилена на поверхности различных катализаторов, рассчитывали по следующей формуле:

$$\omega_{\text{МУНТ}} = \frac{m_{\text{МУНТ}} - m_{\text{кат}}}{m_{\text{кат}}}, \quad (2.2)$$

где $m_{\text{МУНТ}}$ – масса (N-)МУНТ, выгруженных из реактора; $m_{\text{кат}}$ – навеска катализатора, взятая для синтеза (N-)МУНТ.

Кислотную очистку полученных МУНТ и N-МУНТ от примесей катализатора проводили путем их кипячения в 15% растворе соляной кислоты (ОСЧ, Реахим) в течение 2-х часов при интенсивном перемешивании, затем осадок фильтровали и промывали дистиллированной водой до нейтрального значения рН фильтрата. После чего образцы (N-)МУНТ сушили в течение 12-14 часов в сушильном шкафу при температуре 110 °С.

2.3 Окислительная функционализация МУНТ

Окислительную обработку МУНТ и N-МУНТ проводили с целью создания специфических поверхностных групп путем кипячения в избытке концентрированной азотной кислоты (ОСЧ, «Реахим») в течение 2 часов. После окисления (N-)МУНТ промывали методом замены растворителя. От азотной кислоты осадок отмывали дистиллированной водой до нейтрального значения рН фильтрата, а затем, с целью, предотвращения агломерации окисленных (N-)МУНТ, образовавшийся осадок последовательно промывали этанолом, ацетоном и гексаном. Окисленные нанотрубки сушили в течение суток при температуре 60 °С. Образцы МУНТ и N-МУНТ после окислительной обработки были обозначены как МУНТ-Ох и N-МУНТ-Ох, соответственно.

Определение содержания примесей каталитических частиц и других элементов в образцах (N-)МУНТ после кислотной очистки и окислительной функционализации проводили с помощью метода РФЛА по описанной в *разделе 2.1* процедуре.

2.4 Получение композитных материалов на основе оксидных наночастиц и МУНТ с различным функциональным составом

Одно-, двух- и трехкомпонентные оксидные композитные материалы (Fe, Co, Ni, Mn)/(N-)МУНТ-Ох были приготовлены методом пропитки по влагоемкости

образцов МУНТ-Ох или N-МУНТ-Ох растворами солей соответствующих металлов ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ (ЧДА, «Реахим»), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (ЧДА, «Реахим»), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (ЧДА, «Реахим»), $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ (ЧДА, «Реахим»)) с заданной концентрацией. Влагоемкость МУНТ-Ох и N-МУНТ-Ох составляла 2.75 мл/г. Образцы после пропитки выдерживали при комнатной температуре в течение 12 часов и сушили при температуре 110 °С в течение 4-х часов. Порции полученных образцов прокаливали в токе аргона (200 мл/мин) при температуре 350 °С в течение 4-х часов. Были получены образцы с общим содержанием металлов ~14 масс.%.

2.5 Физико-химические методы исследования МУНТ и оксидных композитных материалов на их основе

Исследование изменения структуры и дефектности МУНТ после различных функциональных обработок проводили методом *спектроскопии комбинационного рассеяния (СКР)*. КР-спектры регистрировали в диапазоне от 0 до 3200 cm^{-1} на спектрометре LabRAM HR Evolution (Horiba) с Ar лазером с длиной волны 514.5 нм. Исследования были проведены в Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН д.х.н. Колесовым Б.А. Разложение КР-спектров проводили с помощью функций псевдо-Фойгта, а из данных разложения рассчитывали отношения интегральных интенсивностей полос D/G, 2D/G, D3/G, D4/G и D2/G, из значения которых оценивали дефектность МУНТ [170] (Таблица 2.1).

Таблица 2.1 – Положение характерных полос КР-спектра МУНТ и их интерпретация

Отношения интегральной интенсивности полос КР-спектра МУНТ	Характеристика МУНТ
D (1340 cm^{-1}) /G (1590 cm^{-1})	Общая дефектность МУНТ
2D (2700 cm^{-1})/G	Число стенок и их взаимная ориентация
D2 (1615 cm^{-1})/G	Неупорядоченность графитовой решетки (Поверхностные графеновые слои)
D3 (1500 cm^{-1})/G	Поверхностный аморфный углерод
D4 (1190 cm^{-1})/G	Фрагменты полифениленового/полиенового типа, связанные с нанотрубками

Исследования текстурных свойств образцов (N-)МУНТ и (N-)МУНТ-Ох проводили с использованием *низкотемпературной адсорбции азота* по методике, описанной в *разделе 2.1*.

Рентгенофазовый анализ был использован для исследования кристаллической структуры различных образцов МУНТ, а также определения фазового состава и размера ОКР оксидных частиц в одно-, двух- и трехкомпонентных оксидных (Fe, Co, Ni, Mn)/(N-)МУНТ-Ох системах. Исследования проводили согласно методике, описанной в *разделе 2.1*.

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) была использована для исследования структуры и морфологии разных образцов МУНТ, а также морфологии наночастиц оксидов металлов в одно-, двух- и трехкомпонентных оксидных (Fe, Co, Ni, Mn)/(N-)МУНТ-Ох композитных материалах. Микроскопические изображения получали с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-2010 (Jeol, Япония) с ускоряющим напряжением 200 кВ и разрешением по точкам 0.194 нм и решетке - 0.14 нм. Регистрация изображений проводилась в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН к.х.н. Ищенко А.В. Анализ размеров оксидных наночастиц в составе одно-, двух- и трехкомпонентных оксидных (Fe, Co, Ni, Mn)/(N-)МУНТ-Ох композитных материалов проводили вручную путем обработки ПЭМ-изображений с помощью программного обеспечения ImageJ [171]. Для расчета распределения частиц по размерам было использовано не менее 30 репрезентативных изображений ПЭМ при увеличениях в 50 000 и 400 000 раз.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) была использована для определения элементного и функционального состава поверхности N-МУНТ и N-МУНТ-Ох, а также одно-, двух- и трехкомпонентных оксидных (Fe, Co, Ni, Mn)/МУНТ-Ох композитных материалов. Исследования образцов N-МУНТ и N-МУНТ-Ох были проведены на фотоэлектронном спектрометре фирмы SPECS PHOIBOS-150 MCD-9 в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН к.х.н. Квон Р.И. Одно-, двух- и трехкомпонентные оксидные образцы (Fe, Co, Ni, Mn)/МУНТ-Ох анализировали с использованием спектрометра AXIS Nova (Kratos Analytical) в Ruhr-University Bochum (Germany) в лаборатории проф. W. Schuhmann. Исследования всех образцов проводили с использованием излучения AlK α ($h\nu = 1486.6$ эВ). Шкала энергии связи ($E_{св}$) была предварительно откалибрована по положению остовных пиков Au4f7/2 ($E_{св} = 84.0$ эВ) и Cu2p3/2 ($E_{св} = 932.67$ эВ). Линия пика C1s ($E_{св} = 284.5$ эВ) использовалась в качестве внутреннего стандарта для правильной калибровки фотоэлектронных пиков всех образцов.

Определение содержания металлов в одно-, двух- и трехкомпонентных оксидных (Fe, Co, Ni, Mn)/(N-)МУНТ-Ох композитных материалах проводили методом РФЛА на анализаторе ARL-Perform'X с Rh анодом рентгеновской трубки. Перед анализом образцы растирали в агатовой ступке, а затем смешивали с целлюлозой в массовом соотношении 1:5 до получения необходимого объема для заполнения кюветы. Образец, смешанный с целлюлозой, прессовали в таблетку и помещали в кассету для анализа. После этого кассету загружали в вакуумную камеру спектрометра и проводили измерения. С целью охватить диапазон элементов от F до U, для каждого образца было проведено 5 сканирований. Элементный состав и процентное содержание элементов оценивали с помощью программы для нестандартного

анализа UniQuant. Исследования были проведены в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН к.х.н. Ждановым А.А.

Спектроскопия характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ) была использована для детальной характеристики элементного состава оксидных наночастиц в образцах $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ -МУНТ-Ох. Исследование было выполнено на микроскопе Titan 80–300 (работающем при 80 кВ), оснащенный корректором изображения Cs и монохроматором для высокого энергетического разрешения. Измерения СХПЭЭ проводились в режиме *просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ)* на спектрометре Gatan Quantum GIF. Исследования были проведены в центре Nanogune (г. Сан-Себастьян, Испания) к.ф.-м.н. Чувилиным А.Л.

Энергодисперсионный рентгеновский микроанализ (ЭДС) был использован для исследования химического состава и соотношении Mn:Fe:Ni в образце $\text{Mn}_{0.5}(\text{Fe}_{0.3}\text{Ni}_{0.7})_{0.5}$ /МУНТ-Ох. Исследование проводили с помощью Themis-Z 3.1 instrument (TFS) с использованием четырехсегментного детектора Super-X (разрешение по энергии порядка 120 эВ) в сканирующем темнопольном режиме (HAADF STEM) с построением карт распределения элементов по характеристическим линиям спектра от каждой точки области анализа. Исследование было проведено в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН к.х.н. Ищенко А.В.

2.6 Электрохимические измерения МУНТ и оксидных композитных материалов на их основе

Измерения всех электрокаталитических характеристик (активность, селективность и стабильность) для образцов МУНТ, а также одно-, двух- и трехкомпонентных оксидных катализаторов на их основе проводились в Ruhr-University Bochum (Germany) в лаборатории проф. W. Schuhmann.

Электрохимические исследования проводили в модельном трехэлектродном реакторе с использованием потенциостата-гальваностата Autolab PGSTAT (Metrohm) для контроля электродных потенциалов. Катализатор наносили на стеклоуглеродный дисковый электрод в виде чернил, которые готовили путем 15 минутной ультразвуковой обработки 5 мг/мл порошка катализатора в смеси сверхчистой воды (Milli-Q water), этанола и 5% раствора Nafion[®] с объемным соотношением 49:49:2. В качестве рабочего электрода использовался стеклоуглеродный вращающийся дисковый электрод (ВДЭ) (площадь электрода 0.113 см^2) и вращающийся дисковый электрод с кольцом (ВДЭК) (стеклоуглеродный диск и платиновое кольцо площадью 0.196 и 0.153 см^2 , соответственно). Чернила наносили на диск под давлением с плотностью нанесения 210 мкг/см^2 , далее электрод сушили на воздухе в течение 30 минут.

Электрохимическая ячейка состояла из стеклоглеродного дискового электрода с нанесенными на него чернилами в качестве рабочего электрода, противоэлектрода из платиновой сетки и Ag/AgCl/KCl(3M) в качестве электрода сравнения (Рисунок 2.2). Противоэлектрод был отделен диафрагмой для исключения возможности загрязнения рабочего электрода ионами платины. Измерения проводились в 0.1 М растворе КОН, который перед каждым измерением насыщался кислородом в течение 15 минут.

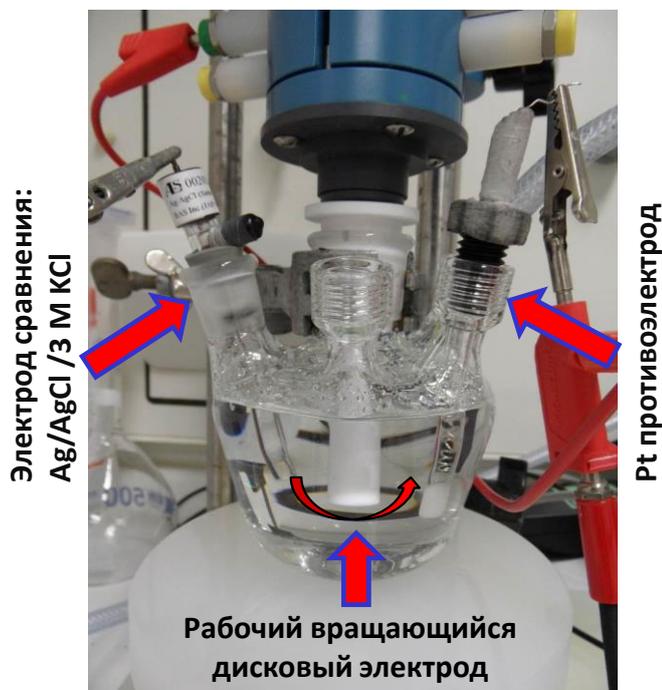


Рисунок 2.2 – Трехэлектродная электрохимическая ячейка

Электрокаталитическую активность в РВК и РОВ, а также селективность РВК для образцов (N-)МУНТ-Ох и одно-, двух- и трехкомпонентных оксидных (Fe, Co, Ni, Mn)/(N-)МУНТ-Ох систем измеряли с использованием ВДЭ и ВДЭК, соответственно. Вольтамперограммы с линейной разверткой потенциала (ЛВА) записывали в диапазоне напряжений от 0.2 В до -1 В относительно Ag/AgCl/KCl(3M) для РВК и от 0.1 до 0.9 В для РОВ при скорости изменения потенциала 5 мВ/с и скорости вращения электрода 1600 оборотов в минуту. Каждое измерение повторяли 4 раза и рассчитывали среднее значение из четырех независимых результатов. Погрешность измерений во всех случаях составляла ± 0.003 В. Значения потенциалов $E_{РВК}$ и $E_{РОВ}$, рассчитанные относительно ОВЭ при плотности тока -1 mA/cm^2 и $+10 \text{ mA/cm}^2$, использовали для оценки электрокаталитической активности образцов в РВК и РОВ, соответственно. Для достижения высокой термодинамической эффективности желательно получить $E_{РВК}$ и $E_{РОВ}$ как можно ближе к теоретическому стандартному электродному потенциалу (E_{O_2/H_2O}^0) реакции $O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$ (1.23 В) [48].

Бифункциональную производительность образцов оценивали с использованием бифункционального параметра (ΔE) [144; 146; 172], рассчитанного как:

$$\Delta E = E_{POB} - E_{PBK}, \quad (2.3)$$

где E_{POB} – потенциал РОВ относительно ОВЭ, измеренный при плотности тока $+10 \text{ mA/cm}^2$ и E_{PBK} – потенциал РВК относительно ОВЭ, измеренный при плотности тока -1 mA/cm^2 . Наименьшее значение ΔE соответствуют лучшей бифункциональной активности электрокатализатора.

Для исследования селективности РВК на дисковый электрод прикладывали напряжение в диапазоне от 0.2 В до -1 В относительно Ag/AgCl/KCl(3M) при скорости изменения потенциала 5 мВ/с и скорости вращения электрода 1600 оборотов в минуту, при этом на кольцевом электроде устанавливали потенциал 0.4 В относительно Ag/AgCl/KCl(3M) . Содержание пероксида водорода рассчитывалось по формуле (2.4):

$$\%H_2O_2 = 200 * \frac{\frac{i_{ring}}{N}}{\frac{i_{ring}}{N} + i_{disk}}, \quad (2.4)$$

где i_{ring} – ток на кольце ВДЭК, i_{disk} – ток на диске ВДЭК и N – коэффициент эффективности сбора тока, определяемый в $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ растворе гексацианоферрата калия в 0.1 М растворе КОН, насыщенном аргоном для исследования каждого образца электрокатализатора.

Исследование стабильности двух- и трехкомпонентных электрокатализаторов проводили с применением следующих хронопотенциометрических протоколов:

Протокол 1. Измерение проводили в трехэлектродном реакторе (Рисунок 2.2) с чередованием прикладываемого тока на рабочий электрод каждые 2 минуты между РВК (-1 mA/cm^2) и 0 mA/cm^2 , и между 0 mA/cm^2 и РОВ ($+10 \text{ mA/cm}^2$) в насыщенном кислородом 0.1 М растворе КОН. С целью облегчения удаления пузырьков газа с поверхности катализатора поддерживали вращение электрода со скоростью 1600 оборотов в минуту.

Протокол 2. Измерение проводили в трехэлектродном реакторе (Рисунок 2.2) с чередованием прикладываемого тока на рабочий электрод каждые 2 минуты между РВК (-1 mA/cm^2) и РОВ ($+10 \text{ mA/cm}^2$) в насыщенном кислородом 0.1 М растворе КОН при скорости вращения электрода 1600 оборотов в минуту.

Протокол 3. Измерение проводили в четырехэлектродном реакторе с двумя рабочими электродами, на каждый из которых в аналогичных условиях был нанесен одинаковый катализатор. При этом один электрод работает только в РВК, другой – только в РОВ режиме. Чередование прикладываемого тока на рабочий электрод осуществляли каждые 2 минуты между РВК (-1 mA/cm^2) и РОВ ($+10 \text{ mA/cm}^2$) в насыщенном кислородом 0.1 М растворе КОН при скорости вращения электрода 1600 оборотов в минуту. Перед переключением каждый электрод выдерживали в электролите при 0 А в течение 30 секунд.

Протокол 4. Измерение проводили в условиях приближенных к условиям работы Zn-воздушных батарей. С этой целью чернила, содержащие катализатор, распыляли на углеродную ткань до достижения загрузки 1.0 мг/см². Чернила были приготовлены аналогичным образом, как и для измерений на ВДЭ, однако вместо воды использовалась смесь этанол/Nafion[®] с объемным соотношением 98:2. Измерения проводили в трехэлектродном реакторе, в котором рабочий электрод представляет собой углеродную ткань с распыленным на нее электрокатализатором. В качестве электрода сравнения использовали коммерческий Hg/Hg₂Cl₂/KCl (насыщенный), а Ni(OH)₂ – в качестве противоиэлектрода. Последний был выбран для того, чтобы гарантировать, что на измерения не оказывает влияние деградация противоиэлектрода, и также то, что побочные продукты не будут образовываться во время измерения. Чередование прикладываемого тока на рабочий электрод (± 15 мА/см²) осуществляли каждые 10 минут в насыщенном кислородом 6.0 М растворе KOH. Для сравнения потенциала Zn/Zn(OH)₄²⁻ (6 М KOH) в аналогичных условиях в независимом эксперименте, определяли потенциал разомкнутой цепи металлического цинка с использованием Ni(OH)₂ в качестве противоиэлектрода и электрода сравнения. Полученное значение составило 1.54 В, что позволило перевести потенциал, измеренный в 3-х электродной ячейке, в шкалу Zn/Zn(OH)₄²⁻ (6 М KOH).

Таким образом, стабильность оксидных электрокатализаторов Fe_{0.5}Co_{0.5}/МУНТ-Ох, Fe_{0.5}Co_{0.5}/N(6%)-МУНТ-Ох и Mn_{0.5}(Fe_{0.3}Ni_{0.7})_{0.5}/МУНТ-Ох исследовали с применением хронопотенциометрического протокола 1 в течение 1-2 часов. Дополнительно для Fe_{0.5}Co_{0.5}/МУНТ-Ох и Mn_{0.5}(Fe_{0.3}Ni_{0.7})_{0.5}/МУНТ-Ох, а также оксидных образцов Fe_{0.3}Ni_{0.7}/МУНТ-Ох, Co_{0.3}Ni_{0.7}/МУНТ-Ох и Fe_{0.3}Ni_{0.3}Co_{0.4}/МУНТ-Ох было проведено исследование стабильности по протоколу 2 при длительности исследования от 1 до 14 часов. В случае образца Mn_{0.5}(Fe_{0.3}Ni_{0.7})_{0.5}/МУНТ-Ох также проводился тест стабильности по протоколу 3 в течение 10 часов. Исследование долговременной стабильности по протоколу 4 в течение 400 чередующихся циклов поляризации РВК и РОВ (67 часов) было проведено для образца Fe_{0.4}Co_{0.6}/МУНТ-Ох.

Во всех полученных результатах измерений потенциалов было скомпенсировано омическое падение напряжение (iR_s) и переведено в значения относительно обратимого водородного электрода ($E_{ОВЭ}$) согласно формуле:

$$E_{ОВЭ} = E_{Ag/AgCl/KCl} + 0.059pH + 0.207 - iR_s, \quad (2.5)$$

где $E_{Ag/AgCl/KCl}$ – потенциал относительно хлорсеребряного электрода сравнения, pH – pH раствора электролита, i – ток на электроде, R_s – сопротивление раствора электролита. pH раствора определяли с помощью pH-метра CP-411 (Elmetron).

Глава 3. Получение МУНТ с различной структурой и функциональным составом

3.1 Влияние состава катализатора на активность в процессе синтеза МУНТ и характеристики получаемых нанотрубок

3.1.1 Влияние состава катализатора синтеза МУНТ на его активность

Как было рассмотрено в литературном обзоре, свойства МУНТ определяются составом катализатора, размером частиц активного компонента, условиями его активации, составом углеводородного сырья, температурой синтеза, скоростью подачи газа, конструкцией реактора и др. Вместе с тем наиболее важную роль играет катализатор, который определяет структуру и морфологию получаемых нанотрубок. Контроль над распределением наночастиц активного компонента катализатора, а также их размером, играет ключевую роль в получении МУНТ с улучшенными характеристиками. Как следствие, высокопроизводительный катализатор позволяет получать МУНТ не только более высокого качества (низкое содержание примесей каталитических частиц и аморфного углерода), но и имеющих меньшую стоимость, что важно для дальнейшего получения композитных материалов с контролируемыми свойствами на основе МУНТ.

В то же время использование МУНТ в качестве носителей для синтеза бифункциональных оксидных электрокатализаторов накладывает ряд критериев к выбору нанотрубок, а именно:

1. Низкая стоимость и высокая чистота МУНТ;
2. Оптимальная дефектность структуры МУНТ, которая, с одной стороны, позволит сохранить высокую электропроводность нанотрубок, а, с другой – обеспечить достаточное количество центров для закрепления оксидных частиц;
3. Узкое распределение по внешнему/внутреннему диаметру, что в совокупности позволит контролировать дисперсность оксидных наночастиц в структуре МУНТ;
4. Мезопористая структура и относительно высокое значение удельной поверхности, необходимые для эффективного взаимодействия с реакционной средой и лучшего массопереноса.

Таким образом, с целью определения оптимального состава катализатора, позволяющего синтезировать нанотрубки удовлетворяющие всем вышеперечисленным критериям, в диссертации представлено сравнительное исследование моно- (Fe, Co, Ni), би- (Fe-Co, Fe-Ni, Fe-Mo, Co-Ni, Co-Mo) и триметаллических (Fe-Co-Ni)/Al₂O₃ катализаторов, содержащих 40 масс.% активного компонента, и образцов МУНТ, полученных на их основе [173; 174]. Содержание и соотношение металлов в составе образцов моно-, би- и триметаллических

катализаторов синтеза МУНТ контролировали с помощью метода РФЛА. Показано, что для всех исследуемых образцов полученное значение содержания и соотношения металлических частиц в составе активного компонента катализатора совпадает с расчетными данными. Кристаллическая структура и фазовый состав образцов моно-, би- и триметаллических катализаторов с различным соотношением металлов и Al_2O_3 в качестве носителя, прокаленных при температуре $560\text{ }^\circ\text{C}$, были исследованы методом РФА (Рисунок 3.1).

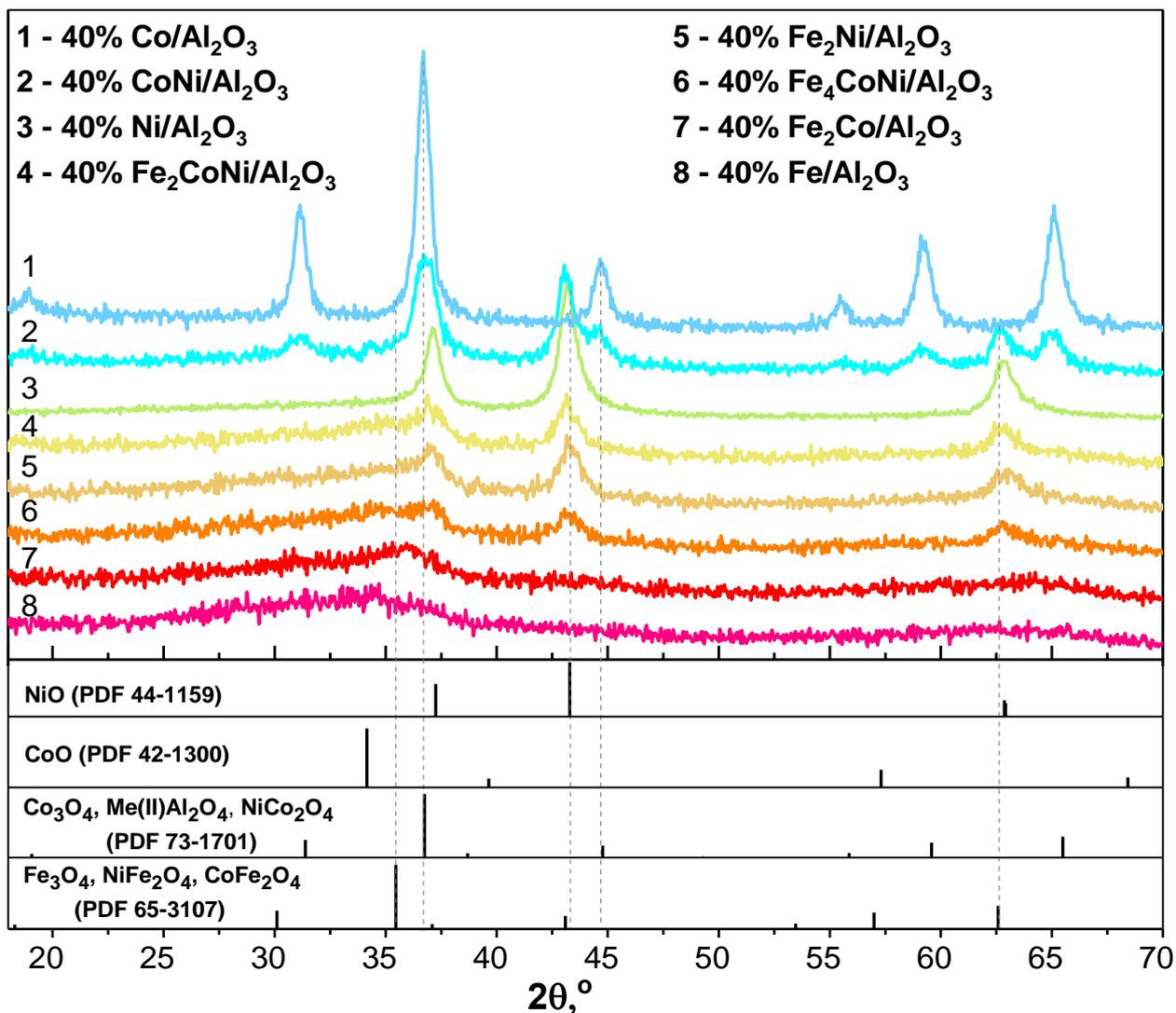


Рисунок 3.1 – Рентгенограммы образцов моно- (Fe, Co, Ni), би- (Fe-Co, Fe-Ni, Co-Ni) и триметаллических (Fe-Co-Ni)/ Al_2O_3 катализаторов, прокаленных при температуре $560\text{ }^\circ\text{C}$

Данные рентгеноструктурного анализа, полученные для моно-, би- и триметаллических образцов, показали изменение кристаллической структуры и размера ОКР в зависимости от состава образца, а также от соотношения металлов (Таблица 3.1). Сравнение рентгенограмм монометаллических катализаторов Fe, Co и $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, показывает, что образец 40% $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ является наиболее высокодисперсным и имеет размер ОКР менее 3 нм. Анализ пиков позволяет отнести наблюдаемые рефлексы к оксидам (Fe_3O_4 , FeAl_2O_4) со структурой шпинели

(кубическая Fd-3m) (Рисунок 3.1 (8)). Для монометаллических Co- и Ni-содержащих образцов наблюдается хорошо окристаллизованная структура, что говорит о большем значении ОКР. На рентгенограмме образца 40% Co/Al₂O₃ наблюдаются рефлексы, соответствующие оксидам Co₃O₄ и CoAl₂O₄ со структурой шпинели (кубическая Fd-3m) с размером ОКР – 12 нм (Рисунок 3.1 (1), Таблица 3.1). В случае образца 40% Ni/Al₂O₃, наблюдаемые рефлексы при 2θ ~ 37.2 и 43.3 ° соответствуют NiO (кубическая Fm-3m) с размером ОКР – 10 нм (Рисунок 3.1 (3), Таблица 3.1).

Таблица 3.1 – Фазовый состав и размер ОКР для моно-, би- и триметаллических 40 масс.% (Fe- Co-Ni)/Al₂O₃ катализаторов синтеза МУНТ, определенные из данных РФА

Название образца	Фазовый состав	Размер ОКР, нм
40% Fe/Al ₂ O ₃	шпинели Fe ₃ O ₄ /FeAl ₂ O ₄ (кубическая Fd-3m)	< 3
40% Co/Al ₂ O ₃	шпинели Co ₃ O ₄ /CoAl ₂ O ₄ (кубическая Fd-3m)	12
40% Ni/Al ₂ O ₃	NiO (кубическая Fm-3m)	10
40% Fe ₂ Co/Al ₂ O ₃	шпинели Fe ₃ O ₄ /Co ₃ O ₄ /CoFe ₂ O ₄ /CoAl ₂ O ₄ /FeAl ₂ O ₄ (кубическая Fd-3m)	< 3
40% Fe ₂ Ni/Al ₂ O ₃	шпинели Fe ₃ O ₄ /NiFe ₂ O ₄ /FeAl ₂ O ₄ /NiAl ₂ O ₄ (кубическая Fd-3m)	< 3
	NiO (кубическая Fm-3m)	8
40% CoNi/Al ₂ O ₃	шпинели Co ₃ O ₄ /NiCo ₂ O ₄ /CoAl ₂ O ₄ /NiAl ₂ O ₄ (кубическая Fd-3m);	10
	NiO (кубическая Fm-3m)	10
40% Fe ₂ CoNi/Al ₂ O ₃	шпинели Fe ₃ O ₄ /NiFe ₂ O ₄ /FeAl ₂ O ₄ / Co ₃ O ₄ /NiCo ₂ O ₄ /NiAl ₂ O ₄ /CoFe ₂ O ₄ /CoAl ₂ O ₄ (кубическая Fd-3m);	< 3
	NiO (кубическая Fm-3m)	8
40% Fe ₄ CoNi/Al ₂ O ₃	шпинели Fe ₃ O ₄ /NiFe ₂ O ₄ /FeAl ₂ O ₄ / Co ₃ O ₄ /NiCo ₂ O ₄ /NiAl ₂ O ₄ /CoFe ₂ O ₄ /CoAl ₂ O ₄ (кубическая Fd-3m);	< 3
	NiO (кубическая Fm-3m)	6

Анализ рентгенограмм биметаллических катализаторов 40% Fe₂Co и Fe₂Ni/Al₂O₃ показывает, что в данных образцах присутствуют различные оксиды со структурой шпинели (Fe₃O₄/Co₃O₄/CoFe₂O₄/CoAl₂O₄/FeAl₂O₄ и Fe₃O₄/NiFe₂O₄/FeAl₂O₄/NiAl₂O₄, соответственно) [174]. Данные оксиды находятся в высокодисперсном состоянии с размером ОКР менее 3 нм. Следует отметить, что на рентгенограмме образца Fe₂Ni (Рисунок 3.1 (5)) также присутствуют

рефлексы, соответствующие фазе монооксида никеля (NiO) с размером ОКР – 8 нм (Таблица 3.1). Данные рефлексы имеют более выраженный характер по сравнению с рефлексами шпинельной фазы, которые образуют аморфное гало. На рентгенограмме образца $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ (Рисунок 3.1 (2)) наблюдаются рефлексы, характерные для отдельных оксидных фаз со структурой шпинели ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{NiAl}_2\text{O}_4$) и монооксида никеля (NiO), соответственно. Размер ОКР для каждой из этих фаз составляет 10 нм (Таблица 3.1).

Сравнение рентгенограмм для триметаллических образцов Fe_2CoNi и Fe_4CoNi (Рисунок 3.1 (4 и 6, соответственно)) позволяет сделать вывод, что увеличение содержания железа в составе образцов приводит к формированию менее упорядоченных структур. В составе триметаллических образцов FeCoNi присутствуют пики, соответствующие широкому набору фаз со структурой шпинели, состоящих из смешанных оксидов разных металлов ($\text{Me(II)Me(III)}_2\text{O}_4$) с размером ОКР – менее 3 нм (Таблица 3.1). Кроме того, в составе триметаллических образцов Fe_4CoNi и Fe_2CoNi также присутствует фаза монооксида никеля с размером ОКР 6 и 8 нм, соответственно (Таблица 3.1).

Серии Fe-Мо и Co-Мо катализаторов были исследованы с помощью метода *in situ* РФА на синхротронном излучении, который позволил отследить не только эволюцию фаз в ходе выдержки образцов в инертной атмосфере при температурах 25-670 °С, но и оценить изменения, происходящие с катализатором в ходе процесса роста МУНТ в потоке этилен: азот при температуре 670 °С [173]. Исследования были проведены для образцов Fe-Мо и Co-Мо с соотношением металлов 2:1 и 16:1 и представлены на Рисунках П1-П4 приложения 1. *In situ* РФА исследование исходных Fe-Мо катализаторов показало, что образец 40% $\text{Fe}_2\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ представлен мелкодисперсными смешанными шпинельными Fe- и Al-содержащими фазами. Увеличение температуры выше 550 °С для этого образца приводит к росту размера частиц до 9-15 нм. В то же время исходный катализатор 40% $\text{Fe}_{16}\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ изначально является рентгеноаморфным, а его структурирование происходит в ходе нагрева в инертной среде. При этом образец, нагретый до 670 °С, полностью описывается фазой FeAl_2O_4 с размером ОКР 10 нм (Рисунок П4А, приложение 1). Рефлексы, характерные для оксидных соединений молибдена, не наблюдаются как для 40% $\text{Fe}_2\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, так и 40% $\text{Fe}_{16}\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ образцов, что может объясняться высокой дисперсностью Mo-содержащих фаз.

В случае катализаторов 40% Co_2Mo и $\text{Co}_{16}\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ наблюдается набор рефлексов, соответствующих фазе CoAl_2O_4 с размером частиц 8 и 10 нм, соответственно. В процессе нагрева образцов в инертной атмосфере от 25 до 670 °С фазовые превращения не наблюдаются, однако происходит уменьшение размера частиц для 40% $\text{Co}_2\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ с 8 до 6 нм, а в случае 40% $\text{Co}_{16}\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ с 10 до 8 нм (Рисунок П2А и П4А, приложение 1). Это объясняется спеканием аморфных частиц CoAl_2O_4 и, как следствие, увеличением общей интенсивности

сигнала. Рефлексов, связанных с оксидными соединениями молибдена, не наблюдается, что объясняется их высокой дисперсностью.

Все полученные образцы катализаторов были протестированы в процессе синтеза МУНТ методом каталитического газофазного разложения этилена при температуре 680 °С в течение 15 минут ($C_2H_4/Ar=1:1$, скорость потока 400 мл/мин). Результаты исследования активности моно-, би- и триметаллических катализаторов в реакции роста МУНТ представлены в Таблице 3.2. Показано, что состав активного компонента катализатора оказывает большое влияние на его производительность в процессе роста МУНТ. Среди монометаллических катализаторов наибольшую активность показал Со-содержащий образец. Монометаллический Fe-содержащий катализатор имеет меньшую активность по сравнению с монометаллическим Со катализатором, что объясняется большей устойчивостью карбидов железа, образующихся в процессе роста углеродных нанотрубок, по сравнению с карбидами кобальта, которые легко разрушаются с образованием металлического кобальта, что следует из анализа фазовых диаграмм [9]. Известно, что образование стабильных карбидов препятствует диффузии углерода к основанию нанотрубки и эффективному росту МУНТ.

Таблица 3.2 – Производительность моно-, би- и триметаллических 40% (Fe, Со, Ni, Мо)/Al₂O₃ катализаторов в процессе синтеза МУНТ (15 минут, 680 °С, C₂H₄:Ar = 1:1), значения удельной поверхности катализаторов (S_{уд кат}) и МУНТ (S_{уд МУНТ})

Название образца	Выход МУНТ, Г _{МУНТ} /Г _{к-ра}	S _{уд кат} , м ² /г	S _{уд МУНТ} , м ² /г
40% Fe/Al ₂ O ₃	16.4	169	319
40% Со/Al ₂ O ₃	26.3	136	382
40% Ni/Al ₂ O ₃	1.0	-	-
40% Fe ₂ Мо/Al ₂ O ₃	7.7	147	363
40% Fe ₁₆ Мо/Al ₂ O ₃	22.0	183	376
40% Со ₂ Мо/Al ₂ O ₃	3.0	69	195
40% Со ₁₆ Мо/Al ₂ O ₃	20.0	161	307
40% Fe ₂ Со/Al ₂ O ₃	30.2	285	275
40% СоNi/Al ₂ O ₃	3.1	-	-
40% Fe ₂ Ni/Al ₂ O ₃	22.4	272	280
40% Fe ₄ СоNi/Al ₂ O ₃	27.1	151	268
40% Fe ₂ СоNi/Al ₂ O ₃	19.8	-	-

Никельсодержащий катализатор показал наименьшую производительность среди всех исследуемых монометаллических образцов несмотря на то, что Ni также не образует

стабильных карбидов и наиболее легко восстанавливается [9]. Для более детального понимания полученного результата образец Ni-содержащего катализатора после реакции синтеза МУНТ был исследован методом ПЭМ (Рисунок 3.2). Установлено, что воздействие реакционной среды (680 °С, газовая смесь $C_2H_4:Ar = 1:1$) на образец 40% Ni/Al₂O₃ приводит к спеканию частиц никеля, а также образованию углеродных отложений на их поверхности [174]. Как было показано методом РФА, образец 40% Ni/Al₂O₃, прокаленный при температуре 560 °С, представлен фазой монооксида никеля с размером ОКР 10 нм (Рисунок 3.1 (3), Таблица 3.1), при этом формирование фаз, в состав которых бы также входили катионы металла носителя, не наблюдается. По-видимому, отсутствие взаимодействия «металл-носитель» в случае Ni-содержащего образца приводит к его спеканию и формированию большого количества углеродных отложений, вызванных разложением этилена.

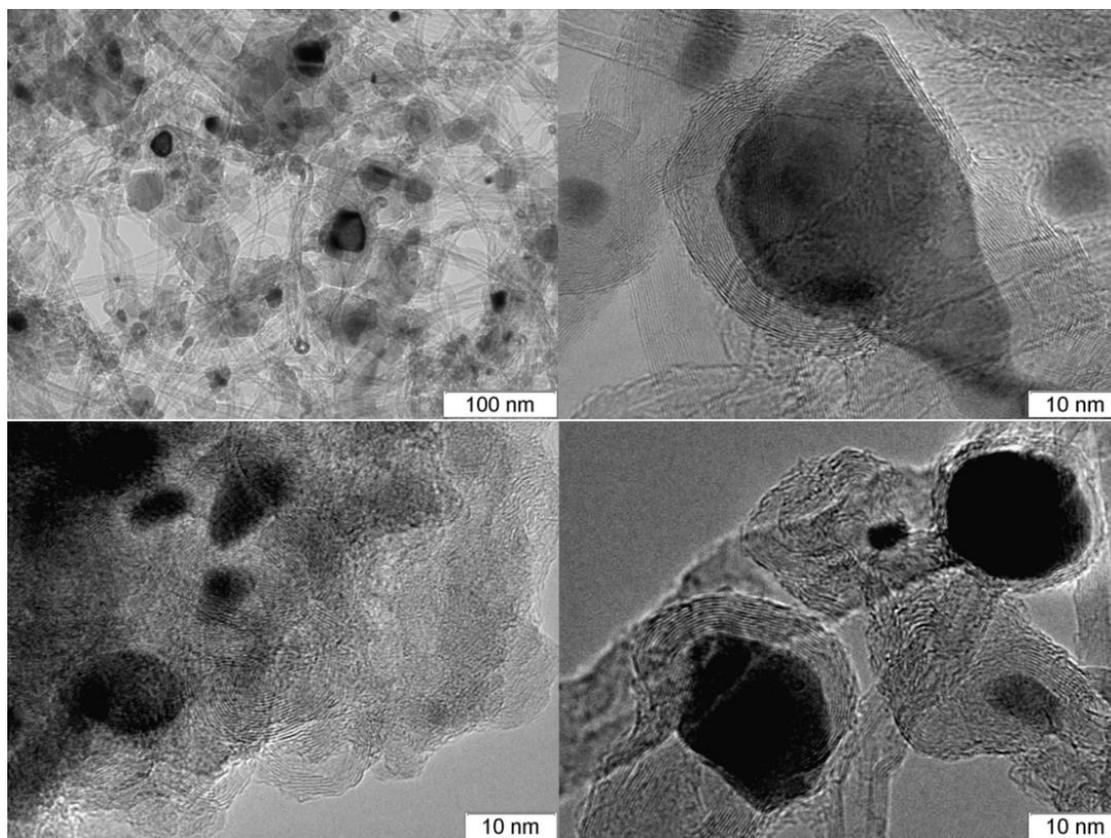


Рисунок 3.2 – Изображения ПЭМ образца МУНТ, полученного с использованием катализатора 40% Ni/Al₂O₃

Среди биметаллических образцов наибольшей производительностью в реакции синтеза МУНТ при температуре 680 °С характеризуются катализаторы Fe₂Co и Fe₂Ni (Таблица 3.2), что, по-видимому, связано с тем, что при данном соотношении компонентов в системе не образуются устойчивые карбиды в процессе роста углеродных нанотрубок [18; 22]. Согласно данным метода РФА, в состав катализаторов 40% Fe₂Ni/Al₂O₃ и 40% Fe₂Co/Al₂O₃, прокаленных при температуре 560 °С входят смешанные оксиды со структурой шпинели, находящиеся в

высокодисперсном состоянии с размером ОКР менее 3 нм (Таблица 3.1, Рисунок 3.1. рентгенограммы (5) и (7), соответственно). В процессе активации происходит связывание металлического железа и кобальта/никеля, которое препятствует образованию карбидов железа и, таким образом, повышает активность биметаллических катализаторов. В предыдущих работах нашей группы [175; 176] с помощью метода *in situ* РФА на синхротронном излучении были детально исследованы условия активации однокомпонентных катализаторов Fe и Co/CaCO₃ и двухкомпонентного Fe-Co/CaCO₃ в условиях реакции роста МУНТ (680 °С, газовая смесь C₂H₄:Ar = 1:1). Показано, что для однокомпонентного Fe-содержащего катализатора в условиях реакции наблюдалось образование стабильного карбида железа (Fe₃C). В случае однокомпонентного Co-содержащего катализатора обработка смесью C₂H₄-Ar приводила к образованию частиц металлического Co с гранцентрированной кубической (ГЦК) структурой, содержащей растворенный углерод, без последующего образования карбидов. В случае двухкомпонентного образца происходит формирование металлического сплава железа и кобальта без образования стабильных карбидов. В работе [176] при использовании метода ⁵⁹Co ЯМР во внутреннем поле была получена детальная информация об эволюции структуры Fe-Co/CaCO₃ катализатора в ходе его активации в условиях реакции синтеза МУНТ. Показано, что сначала наблюдалось восстановление кобальта, который далее катализировал образование водорода путем разложения этилена, а образующийся водород способствовал восстановлению оксида Fe. Следовательно, сначала был сформирован сильный ферромагнитный Fe-Co сплав с его последующим упорядочением и диффузией металлического Co в объем Fe с образованием слабого ферромагнитного Fe-Co сплава.

В работе [174] было проведено дополнительное исследование активации катализатора 40% Fe₂Ni/Al₂O₃, которое позволило установить, что увеличение температуры прокаливания до 680 °С приводит к кристаллизации фаз со структурой шпинели в его составе. Восстановление образца в потоке водорода при температурах 680-710 °С приводит к образованию металлических Fe-Ni/Fe и Ni фаз. При этом с ростом температуры доля фаз Fe-Ni/Fe относительно общего содержания металлов/сплавов увеличивается.

Для биметаллических образцов CoNi и Co₂Mo наблюдается очень низкая производительность в реакции синтеза МУНТ, что, по-видимому, связано с преимущественным нахождением металлов активного компонента в виде отдельных фаз в составе катализаторов CoNi (Рисунок 3.1 (2)) и Co₂Mo (Рисунок 3.3 (б)) и их быстрым спеканием в процессе синтеза МУНТ. Исследование активации катализатора 40% Co₂Mo/Al₂O₃ в условиях реакции роста МУНТ с помощью *in situ* РФА на синхротронном излучении (Рисунок П2Б, приложение 1) показало, что после подачи этилена наблюдается частичное восстановление катализатора с

образованием металлических частиц, имеющих гранцентрированную кубическую (ГЦК) решетку, которая соответствует металлическому кобальту или твердому раствору кобальта и молибдена с содержанием нескольких процентов Мо (Рисунок 3.3 (б)) [173]. Эта фаза, по всей вероятности, является активным компонентом. Интерметаллические Co_3Mo и μ -фазы, присутствие которых можно было ожидать из фазовой диаграммы (Рисунок П5Б, приложение 1) и состава катализатора, не наблюдаются.

Биметаллический образец Fe_2Mo также характеризуется низкой производительностью в реакции синтеза МУНТ (Таблица 3.2). Согласно результатам метода *in situ* РФА, полученным в ходе активации катализатора 40% $\text{Fe}_2\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в потоке этилен: азот при температуре 670 °С (Рисунок П1Б, приложение 1), показано, что после подачи газовой смеси активация катализатора протекает в течение продолжительного времени (600 секунд), что объясняется низкой активностью катализатора [173]. При взаимодействии с реакционной средой происходит частичное восстановление образца с образованием интерметаллида Fe_2Mo и μ -фазы, которая имеет решетку, подобную интерметаллиду, и обогащена молибденом в диапазоне 40-45% (Рисунок П1Б, приложение 1). Полученные результаты согласуются с данными фазовой диаграммы (Рисунок П5А, приложение 1) и подтверждаются результатами ПРЭМ и ЭДС (Рисунок 3.3 (а)).

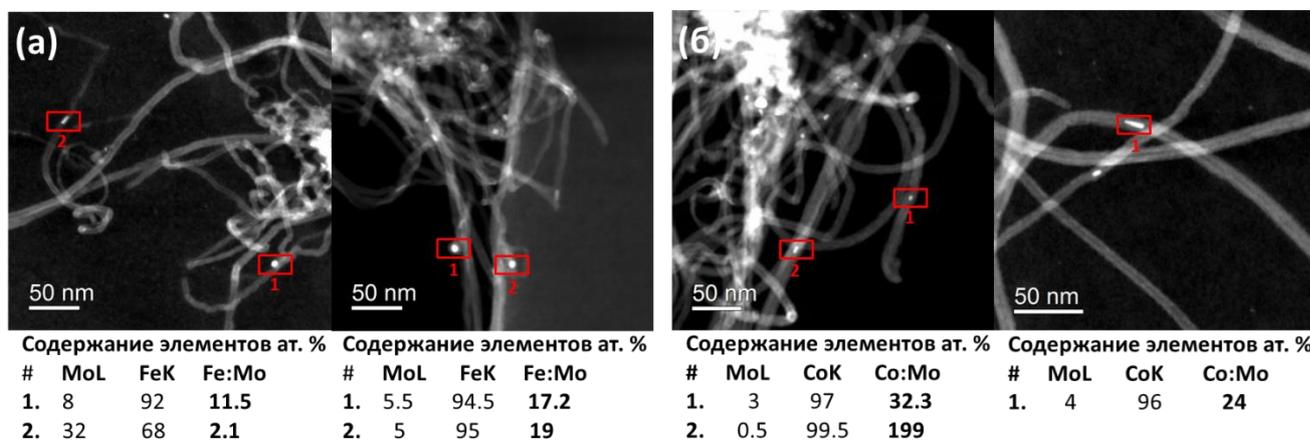


Рисунок 3.3 – Изображения ПРЭМ каталитических частиц, инкапсулированных внутри каналов МУНТ, полученных с использованием катализаторов: (а) – 40% $\text{Fe}_2\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и (б) – 40% $\text{Co}_2\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, а также данные ЭДС по химическому составу исследуемых частиц

Увеличение содержания Fe и Co в составе FeMo и CoMo образцов до 94% приводит к росту производительности 40% $\text{Fe}_{16}\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и 40% $\text{Co}_{16}\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов (Таблица 3.2). Из анализа *in situ* РФА данных (Рисунок П3Б, приложение 1) следует, что активация катализатора 40% $\text{Fe}_{16}\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в условиях синтеза происходит быстрее (120 секунд) по сравнению с образцом 40% $\text{Fe}_2\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (600 секунд), что значительно сокращает время проведения *in situ* РФА эксперимента. Однако при подаче этилена не наблюдается никаких

изменений фазового состава катализатора. Скорее всего, образующийся активный компонент находится в высокодисперсном состоянии, поэтому, несмотря на рост МУНТ, изменений в фазовом составе не наблюдается (Рисунок ПЗБ, приложение 1). В случае образца 40% $\text{Co}_{16}\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ при подаче этилена происходит крайне быстрая (<1 минуты обработки) расфокусировка геометрии *in situ* РФА эксперимента (наблюдается падение интенсивности сигнала и смещение рефлексов в область больших углов), что свидетельствует о высокой активности катализатора (Рисунок П4Б, приложение 1). В связи с этим получение дополнительной информации затруднительно. В то же время рост левого плеча рефлекса в области $2\theta = 29^\circ$ соответствует увеличению содержанию металлической фазы Co (Рисунок П4Б, приложение 1). Формирование других металлических фаз (Co_3Mo и μ -фаза) для 40% $\text{Co}_{16}\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, как и в случае 40% $\text{Co}_2\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, не наблюдалось. Более подробное исследование влияния соотношения металлов в составе катализаторов 40% FeMo и $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ представлено в работе [173]. Однако в диссертационной работе с целью оптимизации количества рассматриваемых каталитических систем были выбраны 40% Fe_2Mo и $\text{Co}_2\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, а также 40% Fe_{16}Mo и $\text{Co}_{16}\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторы, характеризующиеся наименьшей и наибольшей активностью в процессе роста МУНТ, соответственно.

Сравнение данных каталитической активности для триметаллических образцов Fe_4CoNi и $\text{Fe}_2\text{CoNi}/\text{Al}_2\text{O}_3$ показывает, что наибольшей активностью при температуре 680°C характеризуется катализатор с большим содержанием Fe. Кроме того, образец $\text{Fe}_4\text{CoNi}/\text{Al}_2\text{O}_3$ имеет более высокую активность, по сравнению с $\text{Fe}_2\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, и меньшую активность по сравнению с $\text{Fe}_2\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

3.1.2. Влияние состава катализатора на структурные характеристики МУНТ

Структурные характеристики МУНТ, полученных на основе моно-, би- и триметаллических катализаторов, были оценены с использованием метода ПЭМ. Показано, что МУНТ способны к частичной самоорганизации во время роста, что приводит к образованию агломератов в виде клубков различного размера. Кроме того, морфология МУНТ практически не изменяется в зависимости от состава катализатора. Для МУНТ, полученных с использованием монометаллического Fe-содержащего катализатора, наблюдается более широкое распределение по диаметрам от 3.4 до 20.0 нм и больший средний диаметр 10.1 нм (Рисунок 3.4 (а)). Наиболее тонкие МУНТ с узким распределением по диаметрам получаются с использованием монометаллического Co-содержащего катализатора. В этом случае средний диаметр нанотрубки составляет 7.9 нм (Рисунок 3.4 (б)).

Среди многокомпонентных катализаторов наиболее тонкие МУНТ (8.4 нм) формируются при использовании катализатора 40% $\text{Fe}_2\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Характеристики получаемых

нанотрубок: средний внешний диаметр 5-10 нм, внутренний диаметр 3-5 нм, количество стенок 8-13. При изменении соотношения металлов активного компонента (Fe:Mo) с 2:1 до 16:1 наблюдается незначительное изменение среднего диаметра с 8.4 до 9.8 нм, соответственно (Рисунок 3.5 (а, б)). Число стенок (8-13) и внутренний диаметр (3-5 нм) остаются неизменными при разных отношениях Fe:Mo.

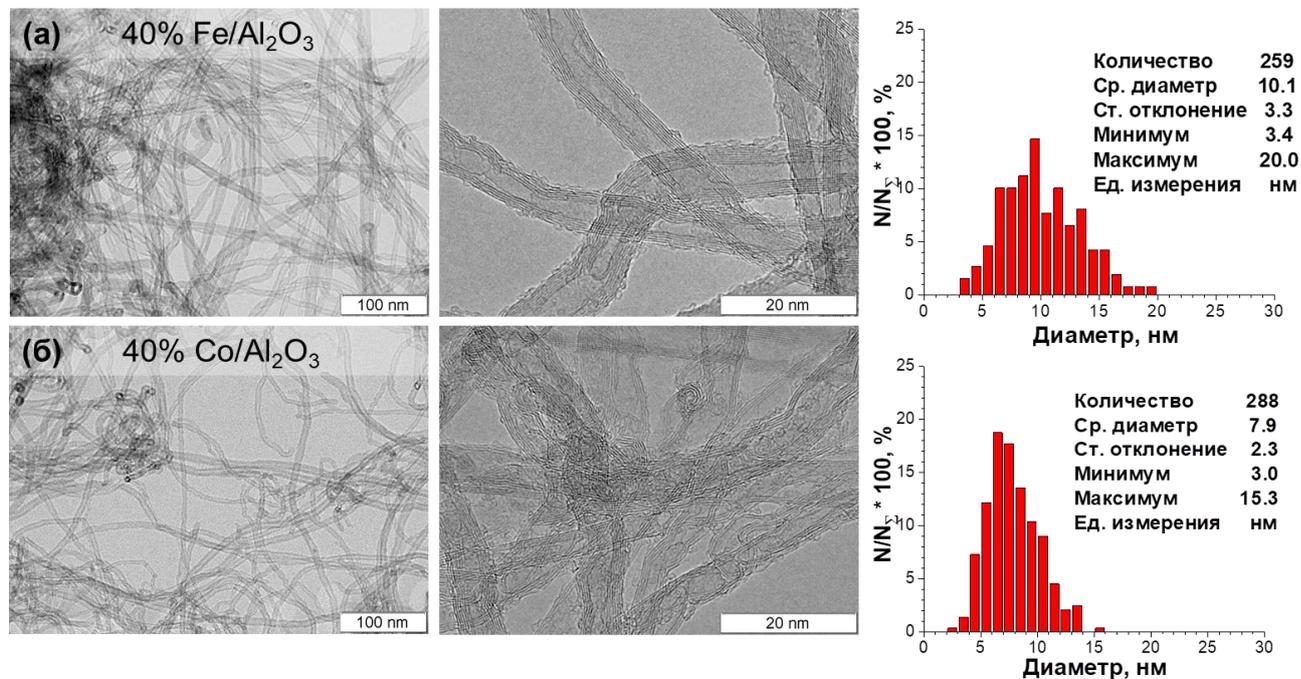


Рисунок 3.4 – Изображения ПЭМ образцов МУНТ, полученных с использованием катализаторов: (а) – 40% Fe/Al₂O₃, (б) – 40% Co/Al₂O₃, и данные распределения МУНТ по диаметрам

В случае CoMo катализаторов, МУНТ с наименьшим средним диаметром (8.5 нм) и более узким распределением по диаметрам (4.3-14.5 нм) формируются при использовании образца 40% Co₁₆Mo/Al₂O₃ (Рисунок 3.5 (г)). Характеристики полученных МУНТ: среднее количество стенок 6-10, внутренний диаметр 3-4 нм. МУНТ, полученные с использованием катализатора с большим содержанием молибдена (40% Co₂Mo/Al₂O₃), характеризуется средним диаметром 10.7 нм, и наибольшим количеством стенок 10-16, а также наименьшим значением среднего внутреннего диаметра – 2-3 нм (Рисунок 3.5 (в)).

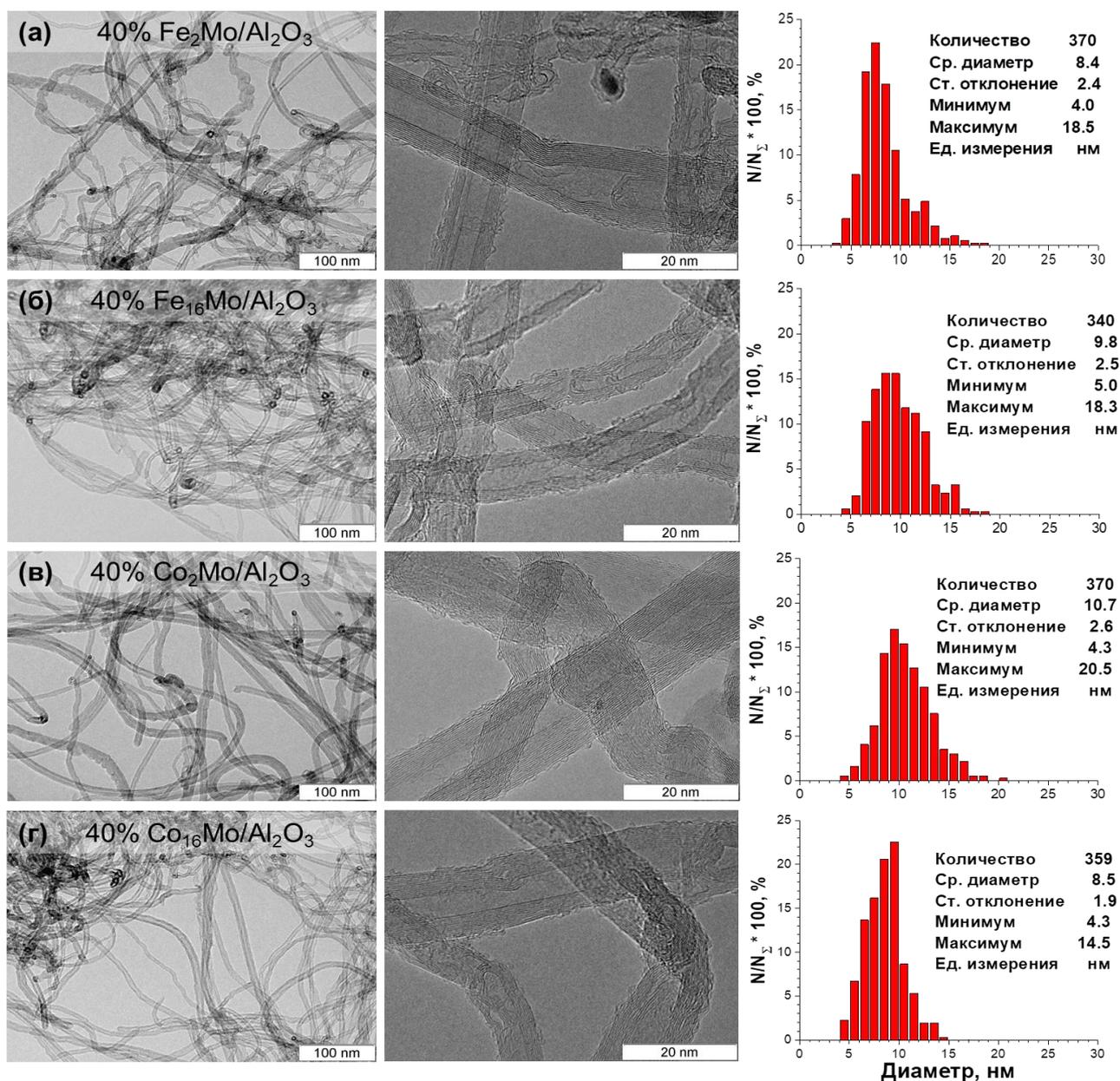


Рисунок 3.5 – Изображения ПЭМ образцов МУНТ, полученных с использованием катализаторов: (а) – 40% Fe₂Mo/Al₂O₃, (б) – 40% Fe₁₆Mo/Al₂O₃, (в) – 40% Co₂Mo/Al₂O₃, (г) – 40% Co₁₆Mo/Al₂O₃, и данные распределения МУНТ по диаметрам

Среди катализаторов, характеризующихся наибольшей активностью в реакции роста МУНТ, образец 40% Fe₂Co/Al₂O₃ позволяет получать МУНТ с наименьшим средним диаметром (9.0 нм) и наиболее узким распределением по диаметрам (от 3.7 до 15.8 нм) (Рисунок 3.6 (а)). Добавление никеля в состав Fe-содержащих катализаторов приводит к росту значения среднего диаметра МУНТ и их более широкому распределению по диаметрам. Средний диаметр для МУНТ, полученных на основе катализаторов 40% Fe₂Ni/Al₂O₃ и Fe₄CoNi/Al₂O₃, составляет 11.1 и 10.4 нм, соответственно (Рисунок 3.6 (б, в)).

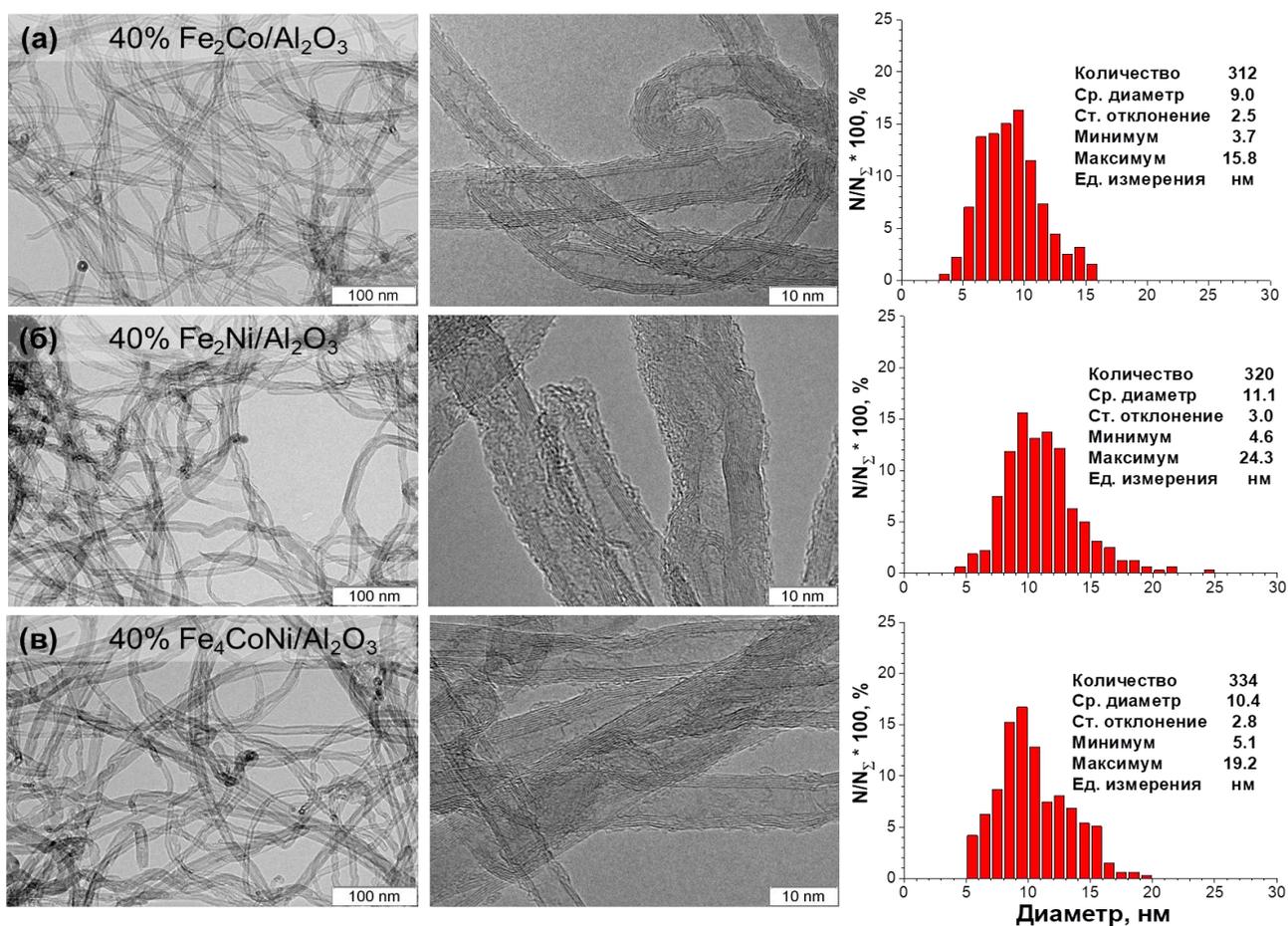


Рисунок 3.6 – Изображения ПЭМ образцов МУНТ, полученных с использованием катализаторов: (а) – 40% Fe₂Co/Al₂O₃, (б) – 40% Fe₂Ni/Al₂O₃, (в) – 40% Fe₄CoNi/Al₂O₃, и данные распределения МУНТ по диаметрам

3.1.3. Влияние состава катализатора на дефектность МУНТ

Для детальной оценки степени структурного упорядочения и дефектности МУНТ, полученных на основе моно-, би- и триметаллических катализаторов, использовали метод спектроскопии комбинационного рассеяния. КР-спектры для всех образцов были разложены с помощью функций псевдо-Фойгта, для чего использовалась программа Fityk [169] (Рисунок 3.7). Известно, что анализ положения и интенсивности полос в КР-спектрах различных углеродных материалов позволяет идентифицировать не только тип углеродного материала, но и зафиксировать даже небольшие различия в его структуре [177].

Типичный КР-спектр для образцов МУНТ может быть разложен на девять составляющих в диапазоне 800-3200 см⁻¹ [170]. Среди основных полос первого порядка, присутствующих в спектрах, можно отметить D (~1340 см⁻¹) и G (~1590 см⁻¹) полосы, которые соответствуют модам колебаний графитовой решетки с симметрией A_{1g} и моде идеальной графитовой решетки с режимом колебания E_{2g}, соответственно. Остальные полосы первого порядка D₂, D₃ и D₄, присутствующие в КР-спектрах МУНТ, характеризуют структурный

беспорядок углеродного материала. Полоса D2 при ($\sim 1615 \text{ см}^{-1}$) характеризует присутствие поверхностных графеновых слоев с E2g симметрией. Полоса D3 ($\sim 1500 \text{ см}^{-1}$) соответствует аморфной фракции углерода, происходящей из органических молекул, фрагментов или функциональных групп. Полоса D4 ($\sim 1190 \text{ см}^{-1}$) соответствует разупорядочению графитовой решетки с симметрией A1g, а также валентным колебаниям C–C и C=C связей в полиеноподобных структурах.

Кроме того, в КР-спектрах МУНТ наблюдаются полосы второго порядка 2D4, 2D, G+D и 2D2, расположенные примерно при 2450, 2700, 2940 и 3215 см^{-1} , которые могут быть отнесены к обертонам и комбинациям известных мод колебаний решетки. Присутствие полос 2D4, G+D и 2D2 в КР-спектрах МУНТ также говорит о различной степени разупорядоченности углеродного материала. Анализ поведения 2D полосы в основном используется для характеристики числа графеновых слоев и их взаимной ориентации (порядок укладки). Интенсивные 2D-полосы наблюдаются только для образцов, имеющих протяженные фрагменты графена. Графеновые фрагменты малого размера в основном относятся к полиароматическим молекулам, для которых нехарактерны 2D полосы [178]. Таким образом, оценка отношения интегральных интенсивностей полос D/G, 2D/G, D3/G, D4/G и D2/G позволяет получить уникальную информацию о структуре и типе дефектности образцов МУНТ, полученных на основе моно-, би- и триметаллических катализаторов различного состава (Таблица 2.1, Рисунок 3.7 (б, г, е)).

Следует отметить, что наиболее высокое отношение I_D/I_G характерно для МУНТ, синтезированных с использованием Co, Co_{16}Mo и Fe_2Ni катализаторов, что говорит о низкой степени графитизации нанотрубок, полученных на их основе. В случае CoMo серии, увеличение содержания Mo до 33.3 масс.% приводит к снижению соотношения I_D/I_G с 4.2 (чистый Co) до 1.7 (Co_2Mo) (Рисунок 3.7 (г)). Кроме того, для МУНТ, полученных на основе катализатора 40% $\text{Co}_2\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, также характерны наименьшие значения соотношений интегральных интенсивностей полос D3/G, D4/G и D2/G, что говорит о их более низкой дефектности по сравнению с другими образцами МУНТ. Однако данный катализатор характеризуется очень низкой производительностью в процессе синтеза МУНТ (Таблица 3.2).

В случае FeMo серии, введение Mo не оказывает существенного влияния на дефектность МУНТ (Рисунок 3.7 (б)). Тем не менее, введение около 6 масс.% Mo способствует увеличению каталитической активности в 1.34 раза, по сравнению с монометаллическим 40% $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатором (Таблица 3.2). Следует отметить, что для МУНТ, полученных на основе FeMo катализаторов, наблюдается наиболее интенсивная 2D полоса (Рисунок 3.7 (а)), а также наибольшее значение соотношения I_{2D}/I_G (Рисунок 3.7 (б)), что говорит о формировании протяженных графеновых фрагментов в их составе. МУНТ, полученные с использованием наиболее активных 40% Fe_2Co и 40% Fe_4CoNi катализаторов, также характеризуются

сравнительно низкой дефектностью (Рисунок 3.7 (е)). Кроме того, для этих образцов характерны наименьшие значения отношений I_{D4}/I_G и I_{D2}/I_G , отвечающие за разупорядоченность решетки графита, вызванной колебаниями от одно- и двусвязного углерода полиеновых структур [179], ионных примесей [180] и дефекты упаковки графеновых слоев, соответственно.

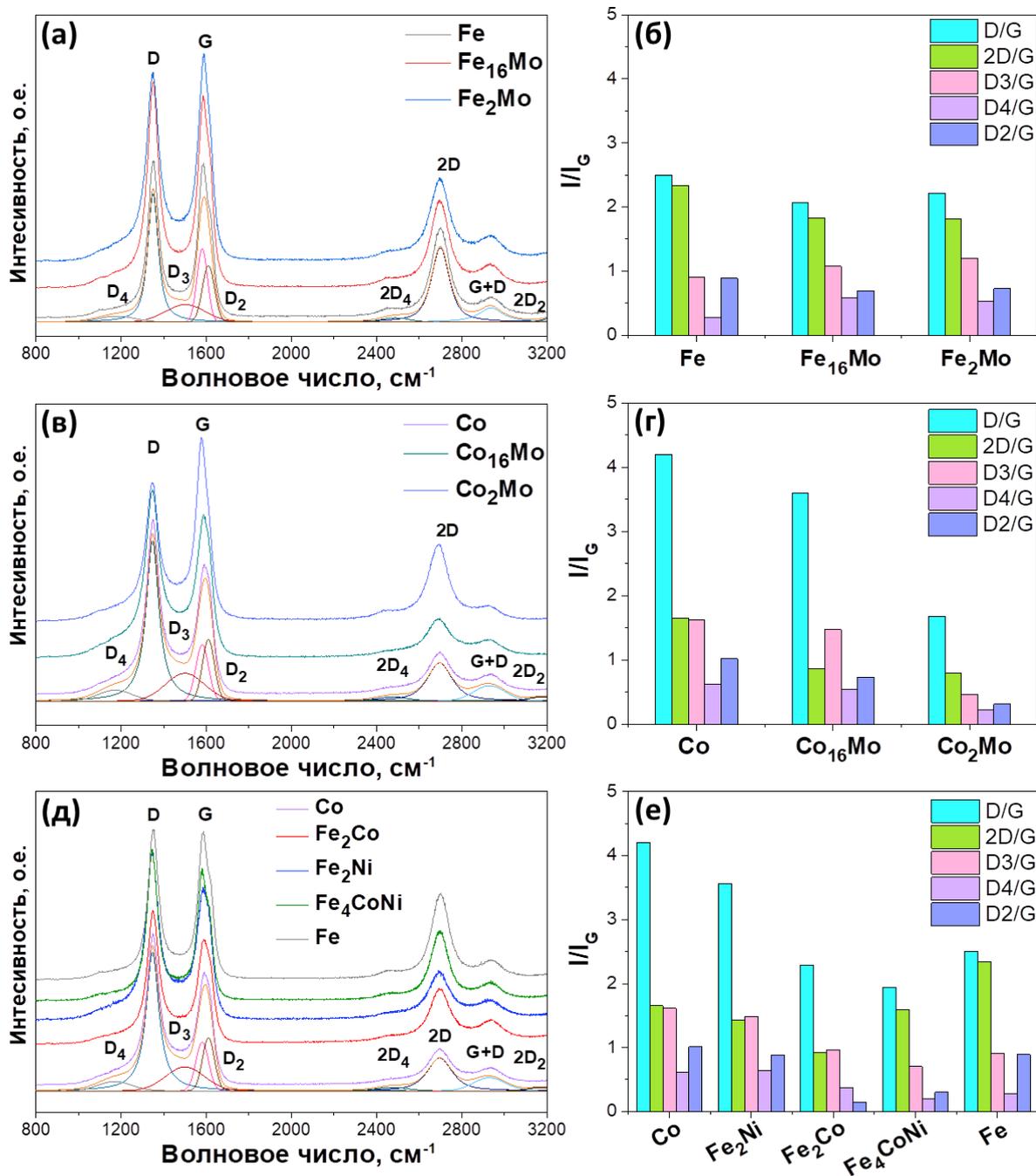


Рисунок 3.7 – КР-спектры образцов МУНТ, полученных с использованием моно-, би- и триметаллических 40% (Fe, Co, Ni и Mo)/Al₂O₃ катализаторов. На рисунках (а), (в), (д) для нижнего образца в каждой серии показано разложение, проведенное с помощью функций псевдо-Фойгта. Отношение интегральных интенсивностей полос D, 2D, D₃, D₄ и D₂/G, рассчитанное из данных разложения КР-спектров МУНТ, полученных на основе различных катализаторов ((б), (г), (е))

Таким образом, показано, что состав активного компонента оказывает большое влияние на производительность катализатора в процессе синтеза МУНТ. Наибольшая активность в реакции роста МУНТ характерна для образца 40% Fe₂Co/Al₂O₃ (30.2 г_{МУНТ}/г_{к-ра}). Высокая производительность 40% Fe₂Co/Al₂O₃ катализатора объясняется тем, что в процессе его активации происходит связывание металлического железа и кобальта, которое препятствует образованию устойчивых карбидов железа. В то же время МУНТ, полученные на данном катализаторе, характеризуются меньшей степенью дефектности, а также меньшим средним диаметром (9.0 нм) и более узким распределением по диаметру. Таким образом, катализатор 40% Fe₂Co/Al₂O₃ позволяет получать нанотрубки, отвечающие вышеперечисленным критериям, необходимым при разработке высокопроизводительных оксидных электрокатализаторов на основе МУНТ. В связи с этим для дальнейшей функционализации и последующей модификации оксидными наночастицами были выбраны МУНТ, синтезированные на основе 40 масс.% Fe₂Co/Al₂O₃ катализатора.

3.2 Функционализация МУНТ азот- и кислородсодержащими группами

3.2.1. Исследование влияние доли аммиака в реакционной смеси на активацию и активность катализатора 40% Fe₂Co/Al₂O₃ в процессе синтеза МУНТ

Как было показано в литературном обзоре, дополнительная модификация углеродных нанотрубок атомами азота оказывает влияние на их структурные и электронные свойства, что в совокупности способствует улучшению активности МУНТ в реакциях электроокисления воды и электровосстановления кислорода. В связи с этим серия образцов N-МУНТ, модифицированных различными количествами азотсодержащих групп, была получена с использованием метода каталитического газофазного разложения этилена на биметаллическом 40 масс.% Fe₂Co/Al₂O₃ катализаторе. Основное различие в синтезе образцов МУНТ и N-МУНТ заключалось в составе используемых реакционных смесей. Для синтеза образцов N-МУНТ с различным содержанием азота дополнительно варьировали долю аммиака в реакционной смеси (2-8 об.% NH₃/ 48-42 об.% C₂H₄/ 50 об.% Ar, общая скорость потока 400 мл/мин). Выбор 40% Fe₂Co/Al₂O₃ катализатора для синтеза образцов N-МУНТ был обусловлен его высокой производительностью в процессе роста МУНТ в безаммиачной реакционной смеси (Таблица 3.2).

Для детального понимания процессов, протекающих в ходе синтеза образцов N-МУНТ, с помощью метода *in situ* РФА на синхротронном излучении было проведено исследование активации катализатора 40% Fe₂Co/Al₂O₃ в условиях процесса синтеза N-МУНТ (температура 680 °С, 2-8 об.% NH₃/ 48-42 об.% C₂H₄/ 50 об.% Ar, общая скорость потока 400 мл/мин). Предварительное *in situ* РФА исследование нагрева образца 40% Fe₂Co/Al₂O₃ в токе аргона в

интервале температур 100-670 °С показало, что в интервале 520-540 °С наблюдается появление рефлексов, соответствующих фазам шпинели CoAl_2O_4 и FeAl_2O_4 с размером ОКР около 3 нм (Рисунок 3.8). Дальнейшее увеличение температуры до 670 °С приводит к росту интенсивности рефлексов, характерных для CoAl_2O_4 и FeAl_2O_4 , и, как следствие, увеличению ОКР шпинельных фаз до 10 нм.

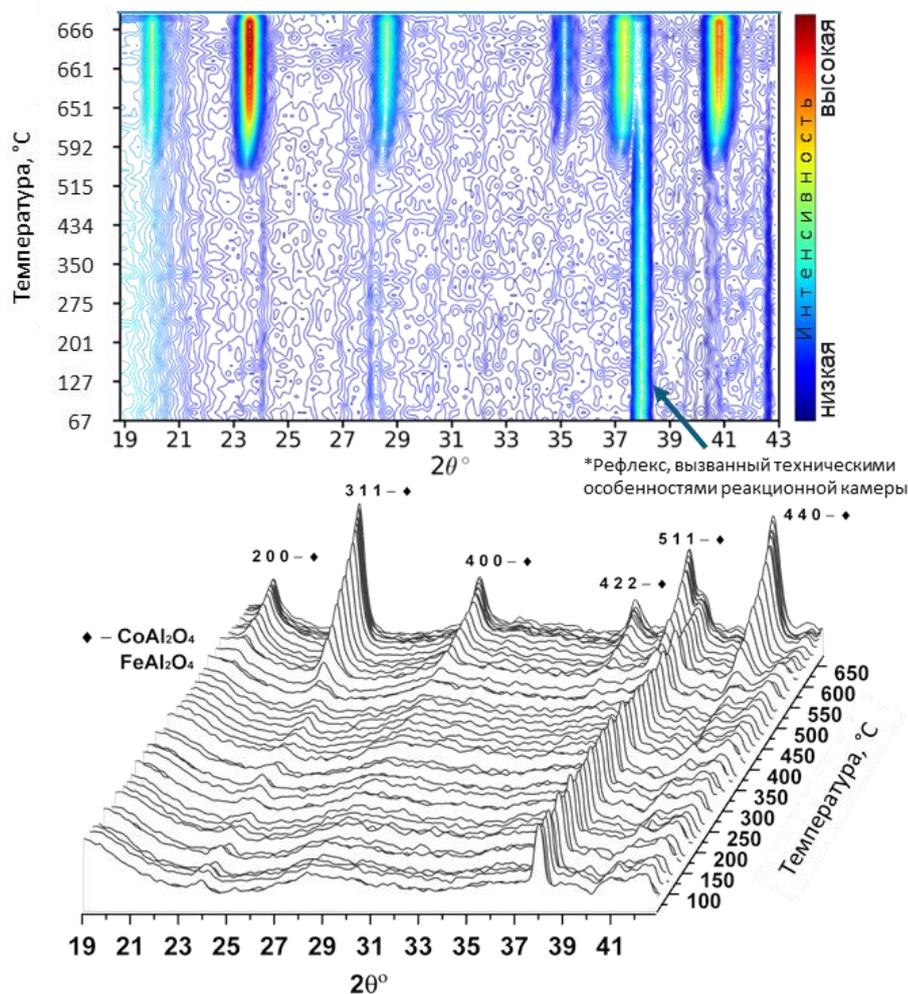


Рисунок 3.8 – Результаты *in situ* РФА, полученные в ходе нагрева образца 40% $\text{Fe}_2\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в токе аргона в интервале температур 100-670 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин

In situ РФА исследование активации 40% $\text{Fe}_2\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора в процессе синтеза N-МУНТ было проведено при различном содержании аммиака в реакционной смеси (2-8 об.%). Однако независимо от концентрации аммиака, результаты исследования получились близкие, поэтому в качестве примера на Рисунке 3.9 представлены типичные *in situ* рентгенограммы активации 40% $\text{Fe}_2\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора, записанные в условиях: 6 об.% NH_3 + 44 об.% C_2H_4 + 50 об.% Ar, $T=680$ °С.

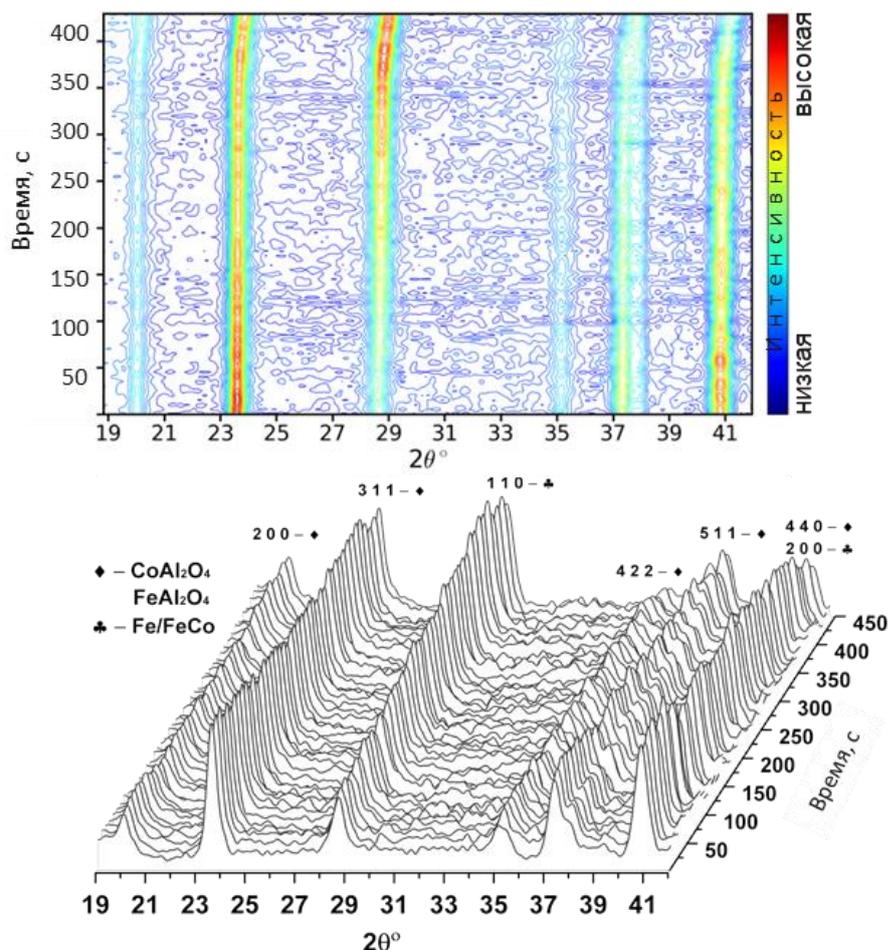


Рисунок 3.9 – Результаты *in situ* РФА исследования активации катализатора 40% Fe₂Co/Al₂O₃ в условиях синтеза N-МУНТ (6 об.% NH₃ + 44 об.% C₂H₄ + 50 об.% Ar), T=680 °C

Из полученных данных видно, что спустя 70 секунд после подачи реакционной смеси (2-8 об.% NH₃ + 48-42 об.% C₂H₄ + 50 об.% Ar) при углах $2\theta \sim 28.5$ и 41° становится заметным вклад рефлексов 110 и 200, соответствующих сплаву FeCo. Через 140 секунд после подачи реакционной смеси наблюдается снижение интенсивности рефлексов шпинели и увеличение интенсивности рефлексов, характерных для FeCo сплава. ОКР частиц FeCo сплава составляет около 10 нм. Спустя 400 секунд от начала эксперимента наблюдается снижение интенсивности рефлексов FeCo сплава и их смещение, что обусловлено изменением объема образца вследствие роста N-МУНТ. Следует отметить, что активация образца 40% Fe₂Co/Al₂O₃ в смеси C₂H₄/Ar = 1:1 происходит намного быстрее, из-за чего очень сложно отследить основные изменения, происходящие с катализатором в ходе взаимодействия с реакционной средой. По-видимому, это связано с более низкой активностью катализатора 40% Fe₂Co/Al₂O₃ в процессе роста МУНТ в присутствии аммиака в реакционной смеси. Исследование влияния концентрации аммиака в реакционной смеси (2-8 об.%) на производительность катализатора 40% Fe₂Co/Al₂O₃ проведено в течение 5-минутного синтеза и представлено на Рисунке 3.10.

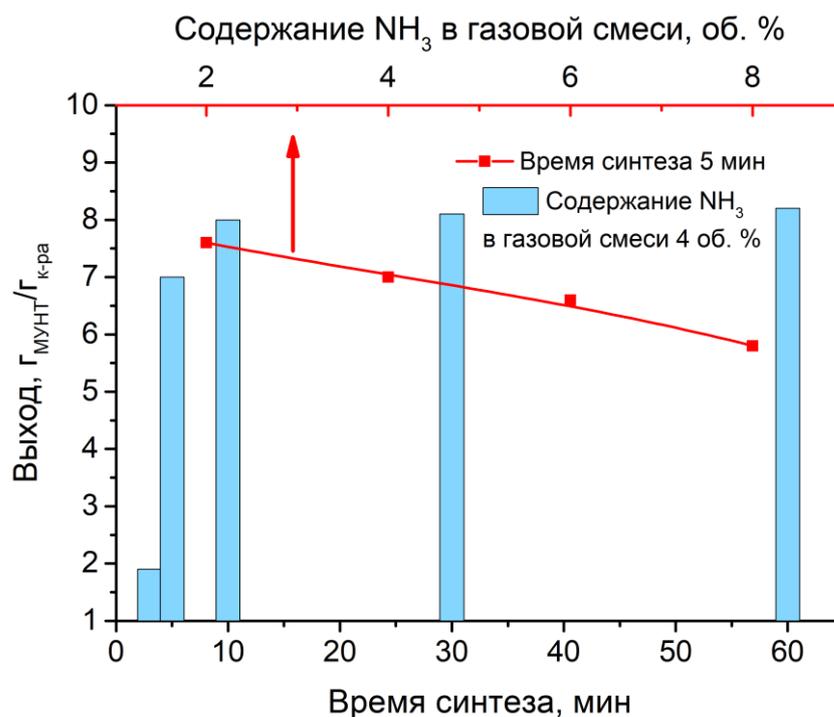


Рисунок 3.10 – Производительность катализатора 40 масс.% Fe₂Co/Al₂O₃ при температуре 680 °С: (красные точки) – фиксированное время синтеза (5 минут) и варьируемое содержание аммиака в реакционной смеси (2-8 об.%); (голубые столбцы) – фиксированное содержание аммиака в реакционной смеси (4 об.%) и варьируемое время синтеза (3-60 минут)

Показано, что увеличение концентрации аммиака в реакционной смеси с 2 до 8 об.% приводит к снижению выхода N-МУНТ на 24%. Исследование влияния времени синтеза (3-60 минут) на производительность катализатора 40% Fe₂Co/Al₂O₃ проведено в случае содержания аммиака в реакционной среде – 4 об.% (Рисунок 3.10). Показано, что максимальный выход N-МУНТ (8 г_{N-МУНТ}/г_{кат}) был достигнут в течение 10-минутного синтеза. Дальнейшее увеличение времени синтеза до 60 минут не привело к последующему росту выхода. Таким образом, синтез образцов серии N-МУНТ с различным содержанием азота был проведен в течение 10 минут. Далее образцы МУНТ и N-МУНТ, синтезированные на основе 40% Fe₂Co/Al₂O₃, были отмыты от частиц катализатора путем кипячения в растворе соляной кислоты. Чистоту полученных нанотрубок контролировали с помощью метода РФЛА, согласно которому содержание примесей в образцах (N-)МУНТ после очистки составляло не более 0.3 масс.%.

3.2.2. Структурные характеристики и дефектность N-МУНТ в зависимости от условий синтеза и окислительной функционализации

Известно, что прививка кислородсодержащих групп способствует снижению гидрофобности нанотрубок и образованию отрицательного заряда на их поверхности, что способствует лучшей адсорбции катионов металлов [181]. В связи с этим образцы МУНТ и

N-МУНТ, отмытые от частиц катализатора, были окислены в концентрированном растворе азотной кислоты в течение 2 часов.

Для исследования изменения структурных и текстурных характеристик, а также дефектности образцов МУНТ и N-МУНТ до и после окислительной обработки, использовали методы ПЭМ, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, РФА и СКР (Рисунки 3.11 – 3.15). Согласно данным ПЭМ, добавление различных концентраций аммиака к реакционной смеси (0-8 об.% NH_3 / 50-42 об.% C_2H_4 / 50 об.% Ar) в ходе синтеза МУНТ оказывает значительное влияние на структурные характеристики и дефектность углеродных нанотрубок (Рисунок 3.11).

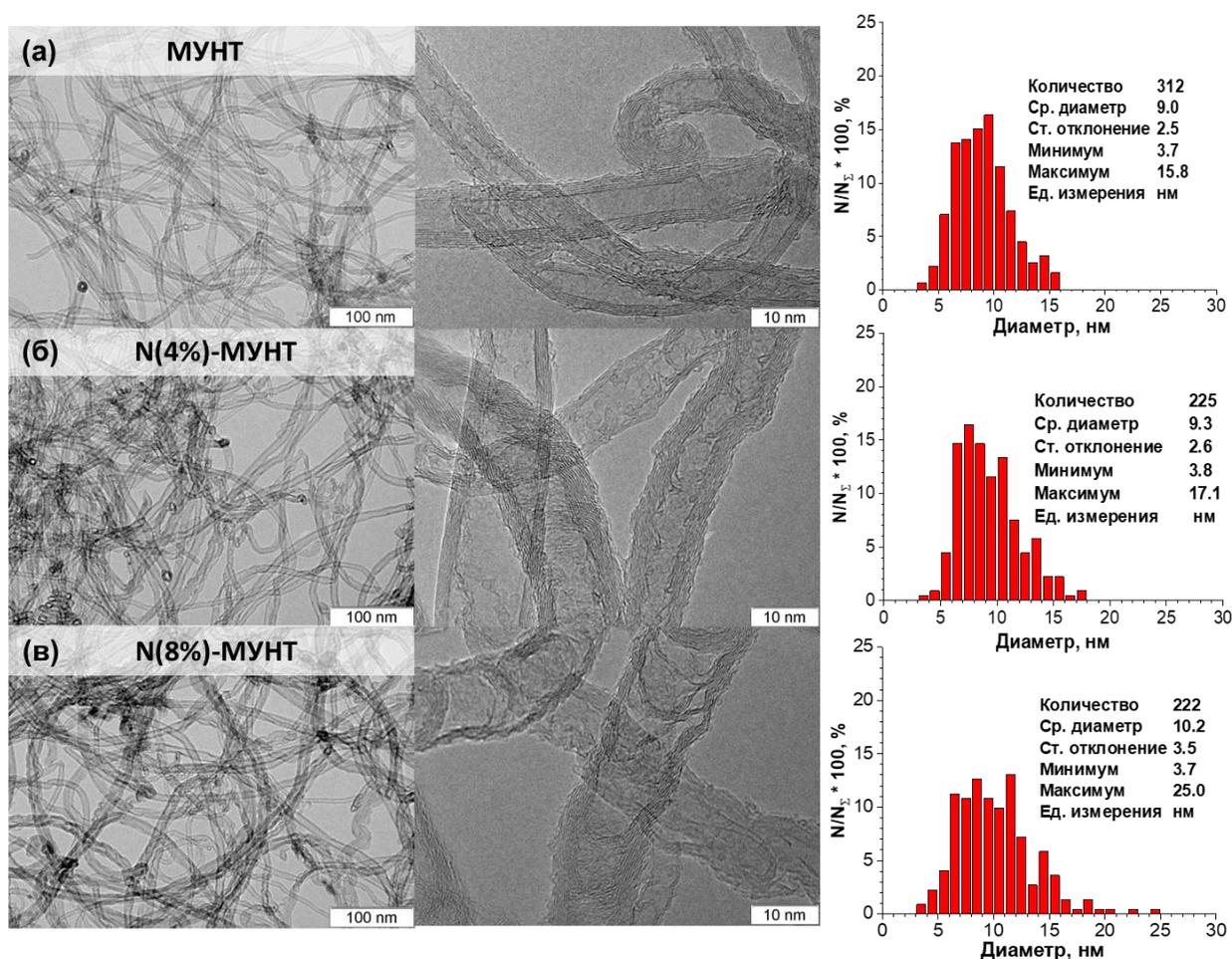


Рисунок 3.11 – Изображения ПЭМ образцов МУНТ и N-МУНТ, полученных при различной концентрации NH_3 (0-8 об.%) в реакционной смеси, и соответствующие гистограммы распределения МУНТ по внешнему диаметру

Исходные МУНТ имеют преимущественно цилиндрическую структуру, а также характеризуются наименьшим средним диаметром (9.0 нм) и наиболее узким распределением по диаметру (3-15 нм). Среднее количество стенок для образца исходных МУНТ составляет 5-10 (Рисунок 3.11 (a)). Добавление 4 об.% аммиака к реакционной смеси, используемой в ходе синтеза нанотрубок, приводит к искривлению стенок МУНТ и формированию многочисленных

«перетяжек» внутри их каналов. В случае образца N(4%)-МУНТ наблюдается небольшое увеличение как среднего диаметра (9.3 нм), так и более широкое распределение по диаметру (4-17 нм), по сравнению с исходными МУНТ (Рисунок 3.11 (б)). Дальнейшее увеличение доли аммиака в реакционной смеси до 8 об.% способствует образованию более выраженной «бамбукообразной» структуры нанотрубок, состоящих из сегментов, отделенных друг от друга внутренними перегородками (Рисунок 3.11 (в)). Следует отметить, что для образца N(8%)-МУНТ наблюдается одинаковая толщина стенок и перегородок, образующих внутренние сегменты. В среднем количество графеновых слоев в сегментах МУНТ составляет 5-10.

Таким образом, увеличение доли аммиака в реакционной смеси способствует образованию структурных дефектов МУНТ, а также росту их среднего диаметра (с 9.0 до 10.2 нм) и более широкому распределению по диаметру (3-27 нм). Кроме того, наблюдается формирование стенок под углом к оси нанотрубки, в результате чего уменьшается количество протяженных графеновых фрагментов, образующих стенки N-МУНТ, и увеличивается вклад краевых атомов углерода. Наиболее типичные структурные дефекты, формирующиеся в ходе синтеза МУНТ в присутствии аммиака в реакционной смеси представлены на Рисунке 3.12.

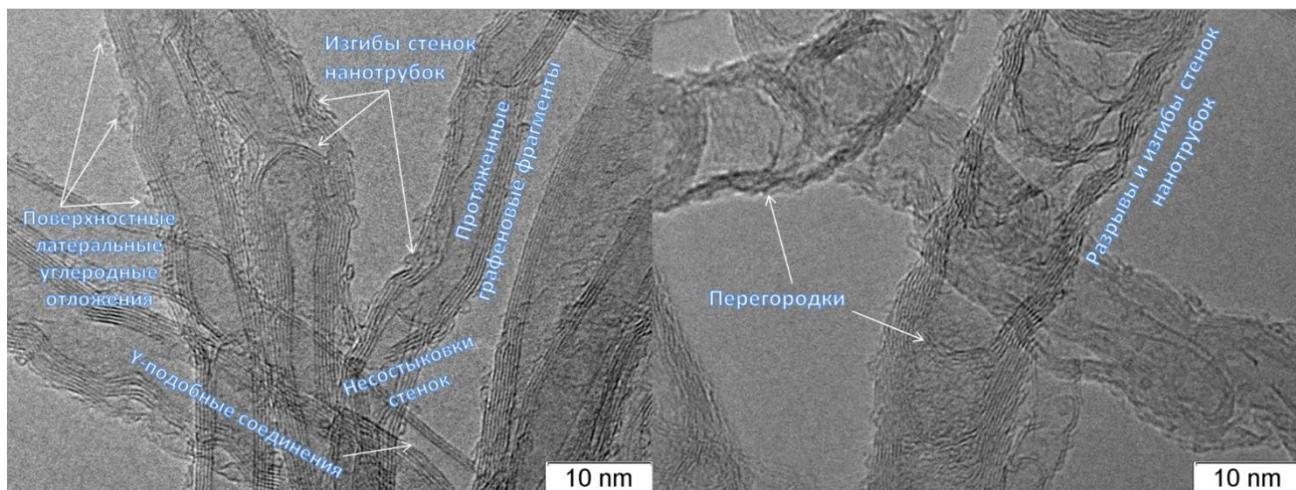


Рисунок 3.12 – Изображения ПЭМ образцов N-МУНТ с типичными структурными дефектами

На снимках ПЭМ высокого разрешения (Рисунок 3.12) видно, что некоторые стенки нанотрубок имеют плавные изгибы, возникновение которых происходит вследствие наличия топологических дефектов, а именно присутствия пента- и гептагональных единиц в «гексагональной» структуре sp^2 -углерода [182]. Кроме того, графеноподобные слои нанотрубок характеризуются наличием разрывов, несостыковок слоев и Y-подобных соединений. На некоторых участках нанотрубок наблюдается несоответствие числа слоев на различных сторонах МУНТ, что свидетельствует о наличии незамкнутых протяженных графеновых слоев, в основном локализованных внутри трубок. В то же время на поверхности нанотрубок

наблюдается присутствие латеральных углеродных отложений в основном островковой морфологии, которые могут относиться к коротким разориентированным графеновым фрагментам, фрагментам полифениленового/полиенового типа [170], связанных с нанотрубками одной или несколькими связями, а также к бесструктурным образованиям аморфного углерода [183].

Добавление различных количеств аммиака (2-8 об.%) к реакционной смеси в ходе синтеза нанотрубок также оказывает существенное влияние на текстурные характеристики образцов N-МУНТ (Рисунок 3.13 (а, б), Таблица 3.3).

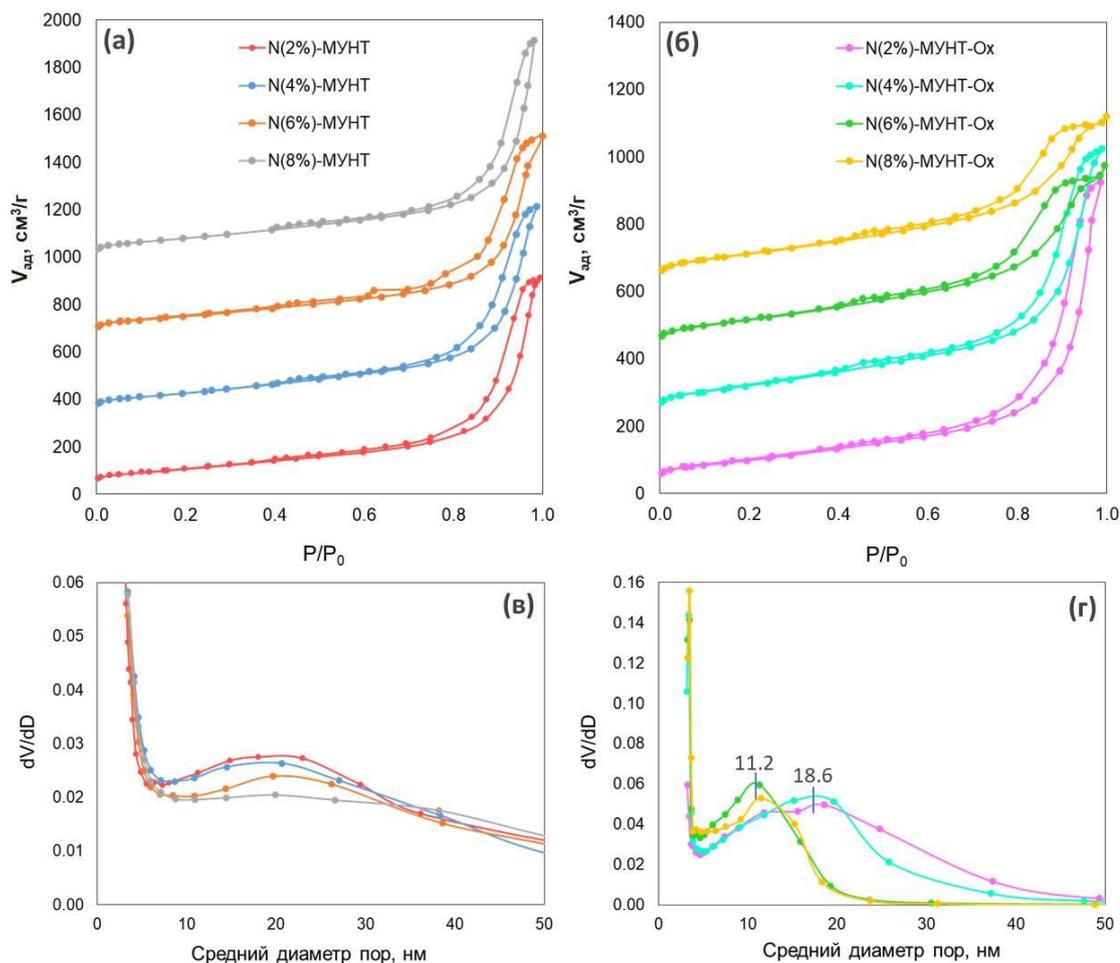


Рисунок 3.13 – Исследование текстурных характеристик образцов N-МУНТ и N-МУНТ-Ох, полученных при различном содержании NH_3 (2-8 об.%) в реакционной смеси:
(а, б) – изотермы адсорбции-десорбции азота и (в, г) – распределение пор по размерам, рассчитанное по десорбционной ветви изотермы адсорбции-десорбции азота

Как видно из данных Рисунка 3.13 (а, б), изотермы для всех образцов N-МУНТ и N-МУНТ-Ох по классификации IUPAC относятся к типу IV, характерному для мезопористых материалов [184]. Для образцов N-МУНТ в диапазоне относительных давлений P/P_0 ниже 0.85 происходит капиллярная конденсация во внутренних каналах нанотрубок со средним внутренним диаметром ~ 4 нм. Часть изотермы в области более высоких относительных

давлений (P/P_0 выше 0.85) связана с капиллярной конденсацией в порах большего диаметра, образованных за счет взаимодействия изолированных нанотрубок разного размера под действием межмолекулярных сил [185]. Вклад этих пор в общий объем пор значительно выше, по сравнению с внутренними каналами N-МУНТ. Согласно методу ВЖ, поры N-МУНТ, образованные взаимодействием изолированных нанотрубок, имеют широкое распределение по размерам в основном в диапазоне 4-40 нм с максимумом около 20-25 нм (Рисунок 3.13 (в)). Неполный пик в области менее 4 нм, скорее всего, связан с вкладом малых мезопор от внутренних каналов нанотрубок. Текстуальные характеристики различных образцов МУНТ и N-МУНТ до и после окислительной обработки показаны в Таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Текстуальные характеристики МУНТ после различных функциональных обработок

Образец	Объем пор, см ³ /г	S _{БЭТ} , м ² /г
МУНТ	1.21	265
N(2%)-МУНТ	1.39	364
N(4%)-МУНТ	1.37	365
N(6%)-МУНТ	1.33	357
N(8%)-МУНТ	1.45	376
МУНТ-Ох	1.08	275
N(2%)-МУНТ-Ох	0.97	381
N(4%)-МУНТ-Ох	1.02	427
N(6%)-МУНТ-Ох	0.88	415
N(8%)-МУНТ-Ох	0.80	401

Согласно полученным данным, добавление 2 об.% аммиака в состав реакционной смеси в ходе синтеза нанотрубок приводит к росту площади поверхности N-МУНТ на 37%, а объема пор – на 15% по сравнению с МУНТ, синтезированными в реакционной смеси без добавления аммиака (Таблица 3.3). При этом последующее увеличение содержания аммиака с 2 до 8 об.% также способствует небольшому росту значений удельной поверхности и объема пор. Наблюдаемые эффекты объясняются различной морфологией МУНТ, выращенных в присутствии аммиака в реакционной смеси. Согласно данным ПЭМ (Рисунок 3.11), в этом случае формируются более короткие фрагменты МУНТ, имеющие бамбукообразную структуру. Дальнейшая окислительная обработка образцов N-МУНТ также приводит к изменению их текстурных характеристик, а именно, к росту удельной поверхности и снижению объема пор. Увеличение площади поверхности образцов N-МУНТ-Ох связано с рядом факторов, таких как фрагментация, шероховатость поверхности и открытие внутренних каналов нанотрубок, сопровождающееся разрушением в них перетяжек [186]. Наблюдаемое снижение объема пор

объясняется уплотнением материала, что является следствием взаимодействия функциональных групп друг с другом. Снижение величины удельной поверхности, а также сдвиг максимума распределения пор по диаметрам (Рисунок 3.13 (г)) в сторону более мелких мезопор (~ 11 нм) для образцов N(6%)-МУНТ-Ох и N(8%)-МУНТ-Ох относительно N(4%)-МУНТ-Ох, является следствием как более высокой степени фрагментации этих образцов, так и большего уплотнения. Это также подтверждается изменением формы пор этих образцов (Рисунок 3.13 (б)) с щелевидной на цилиндрическую, открытую с обеих сторон [186].

На рентгенограммах образцов МУНТ, подвергнутых различной функциональной обработке, отчетливо видны рефлексы (200) и (100), расположенные при 25.5 и 42.9° , соответственно (Рисунок 3.14).

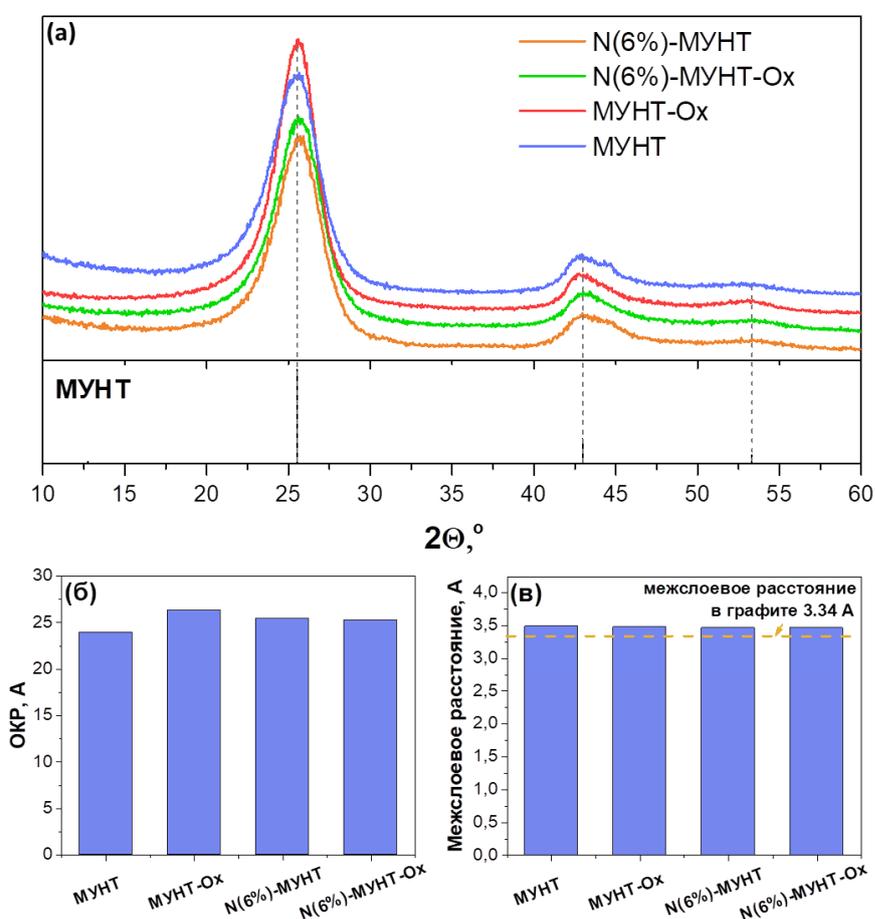


Рисунок 3.14 – Исследование кристаллической структуры МУНТ после различных функциональных обработок: (а) – рентгенограммы образцов МУНТ, (б) – данные ОКР, полученные из разложения рентгенограмм, и (в) – рассчитанные значения межслоевых расстояний в исследованных образцах МУНТ

Для оценки ОКР кристаллитов или графеноподобных кристаллических доменов был проведен анализ пика, соответствующего рефлексу (200), что позволило получить структурную информацию для образцов МУНТ после различных функциональных обработок. На Рисунке 3.14 (б) представлено изменение значений ОКР для образцов МУНТ в зависимости от

типа функциональной обработки. Показано, что для всех образцов значения ОКР близки и изменяются от 24 до 26 Å. Это позволяет сделать вывод о том, что для всех исследованных нанотрубок наблюдается единый ансамбль по количеству стенок. Количество стенок, образующих МУНТ, составляет 7.2-7.8, что также хорошо согласуется с данными ПЭМ (Рисунок 3.11). Следует отметить, что функциональная обработка не приводит к сдвигу положения рефлекса (002), что означает сохранение межплоскостного расстояния между вложенными стенками, образующими МУНТ (Рисунок 3.14 (в)).

Для детальной оценки влияния типа функциональной обработки на степень структурного упорядочения и дефектности образцов N-МУНТ и N-МУНТ-Ох использовали метод СКР. На Рисунке 3.15 представлены КР-спектры для образцов N-МУНТ и N-МУНТ-Ох (Рисунок 3.15 (а, в)) и соответствующие им зависимости отношения интегральных интенсивностей полос D/G, 2D/G, D3/G, D4/G и D2/G (Рисунок 3.15 (б, г)).

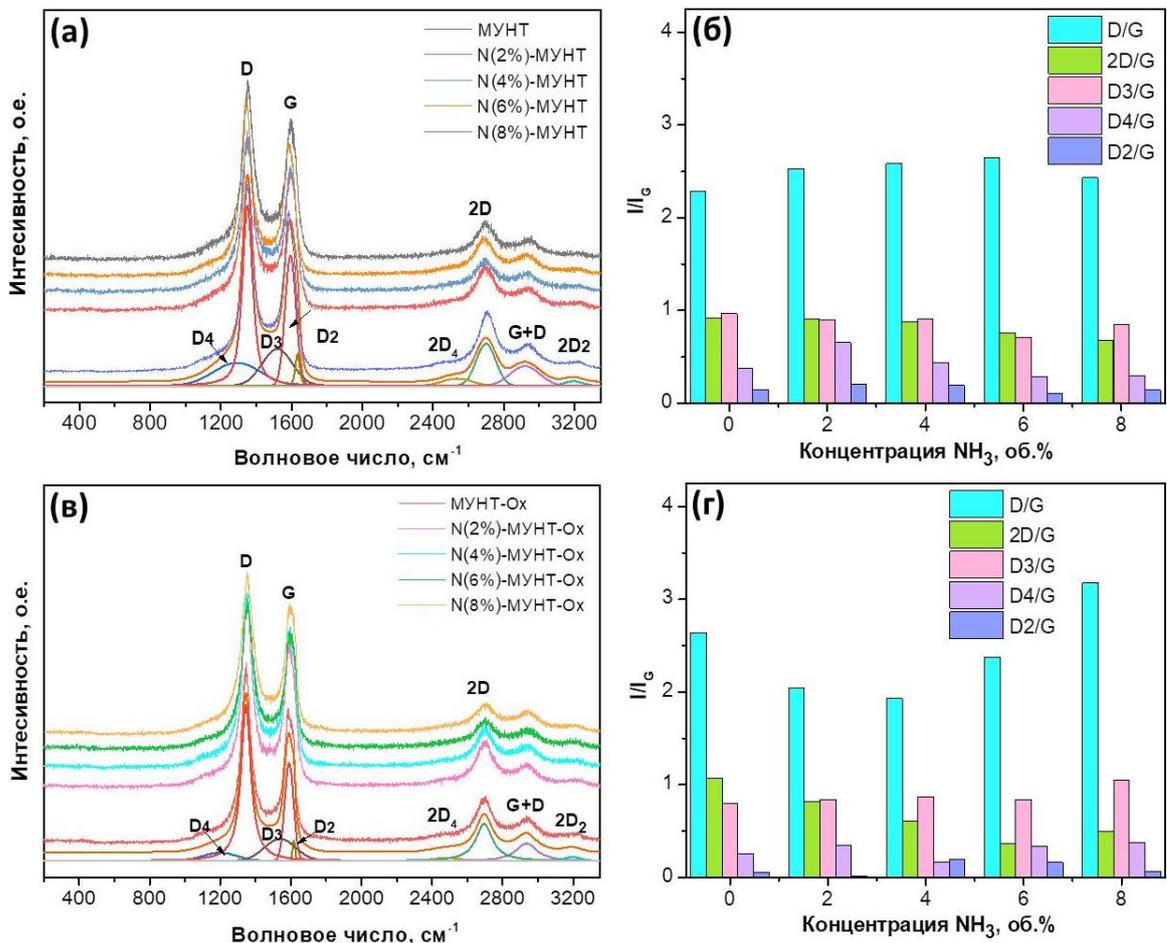


Рисунок 3.15 – КР-спектры образцов: (а) – N-МУНТ, полученных при различном содержании NH₃ (0-8 об.%) в реакционной смеси; (в) – N-МУНТ после окислительной обработки. Для нижнего образца в каждой серии показано разложение, проведенное с помощью функций псевдо-Фойгта. Отношение интегральных интенсивностей полос D, 2D, D₃, D₄ и D₂/G, рассчитанное из данных разложения КР-спектров образцов (б) – N-МУНТ и (г) – N-МУНТ-Ох

Анализ КР-спектров позволяет сделать вывод, что увеличение доли аммиака в реакционной смеси приводит к небольшому сдвигу положения полос D и G в сторону больших частот ($\sim 8 \text{ см}^{-1}$). Сдвиг D полосы свидетельствует о появлении новых типов беспорядка в структуре N-МУНТ по сравнению с исходными МУНТ. Сдвиг полосы G не связан со структурными дефектами, его появление можно объяснить изменением электронной структуры N-МУНТ.

Следует отметить, что для всех образцов серий N-МУНТ и N-МУНТ-Ох характерно высокое отношение I_D/I_G , что говорит о низкой степени графитизации нанотрубок. Проведенный анализ позволяет увидеть, что в случае серии образцов N-МУНТ при увеличении содержания аммиака в реакционной смеси с 0 до 6 об.% отношение I_D/I_G возрастает от 2.3 до 2.6, что свидетельствует о нарушении симметрии графитовой решетки, вызванной введением атомов азота (Рисунок 3.15 (а)). Дальнейшее увеличение содержания аммиака до 8 об.% приводит к небольшому снижению отношения I_D/I_G до 2.4. Следует отметить, что отношения I_{D3}/I_G и I_{D2}/I_G , отвечающие за содержание аморфного углерода и дефекты упаковки графеновых слоев, практически не изменяются в зависимости от состава реакционной смеси. В то же время отношение I_{2D}/I_G снижается с ростом концентрации аммиака от 4 до 8 об.%, что свидетельствует об увеличении количества краевых атомов углерода, связанных с атомами азота, и снижении размера графенового фрагмента. Отношение I_{D4}/I_G уменьшается при увеличении содержания аммиака с 2 до 8 об.%, что говорит о снижении вклада от разупорядоченности решетки графита, вызванного колебаниями от одно- и двусвязного углерода полиеновых структур [179] и ионных примесей [180].

Дополнительная окислительная обработка образцов N(0-4%)-МУНТ приводит к снижению отношения I_D/I_G с 2.6 до 1.9, что говорит об уменьшении количества атомов углерода, связанных с гетероатомами, и снижении дефектности структуры N-МУНТ. В случае образцов N(4-8%)-МУНТ-Ох, отношение I_D/I_G резко возрастает с 1.9 до 3.2, что связано с увеличением дефектности структуры этих образцов, вызванной как изменением мезопористости (увеличение доли более мелких мезопор ($\sim 11 \text{ нм}$)) (Рисунок 3.13), так и увеличением общего количества краевых атомов углерода за счет большей фрагментации N-МУНТ.

Снижение отношение I_{2D}/I_G для образцов N(2-8%)-МУНТ-Ох (по сравнению с МУНТ-Ох) может быть связано с уменьшением среднего диаметра МУНТ или снижением кристалличности образца. Однако, согласно данным ПЭМ, средний диаметр образцов N-МУНТ (9.3-10.2 нм) немного превышает диаметр исходных МУНТ (9.0 нм) (Рисунок 3.11). Кристалличность образцов МУНТ также не изменяется после введения азота в их структуру и окислительной функционализации, что видно из данных ОКР и значений межплоскостных

расстояний (Рисунок 3.14). Согласно [187; 188], уменьшение отношения I_{2D}/I_G для образцов N(2- 8%)-МУНТ-Ох может быть связано с изменением электронной структуры МУНТ. Так, в работе [188] сообщается, что увеличение содержания азота в составе модифицированных азотом МУНТ от 0 до 7.3 ат.% сопровождается снижением электропроводности от 14.8 до 3.8 См/см, при этом также наблюдается снижение I_{2D}/I_G .

Следует отметить, что дополнительная окислительная обработка образцов N(2-8%)-МУНТ приводит к снижению отношений I_{D3}/I_G , I_{D2}/I_G и I_{D4}/I_G , что говорит об уменьшении содержания фракции аморфного углерода, малоразмерных поверхностных фрагментов графеновых слоев и дефектов упаковки в структуре N-МУНТ-Ох, соответственно.

Сравнительный анализ значений отношения I_{2D}/I_G , а также межплоскостных расстояний (Рисунок 3.14) для образцов МУНТ, МУНТ-Ох, N(6%)-МУНТ и N(6%)-МУНТ-Ох позволяет сделать вывод о том, что функциональная обработка МУНТ (допирование азотом и окисление) приводит к появлению дополнительных дефектов стенок нанотрубок (Рисунки 3.11, 3.12)), однако это не оказывает влияния на слоистую структуру МУНТ (Рисунок 3.14).

Эволюцию азотных форм в составе образцов N-МУНТ, синтезированных в различных условиях и после окислительной функционализации, исследовали методом РФЭС. На Рисунке 3.16 (а, б) представлены типичные N1s РФЭ-спектры для образцов N-МУНТ и N-МУНТ-Ох, соответственно. N1s РФЭ-спектры для образцов N-МУНТ были разложены на четыре компонента с центрами 398.5 ± 0.1 эВ, 400.8 ± 0.1 эВ, 402.2 ± 0.1 эВ и 404.6 ± 0.1 эВ, соответствующие пиридиновому (N_{pyrid}), пиррольному (N_{pyrr}), графитному (N_Q) и инкапсулированному молекулярному (N_2) азоту (Рисунок 3.16 (а)) [51; 189; 190] При окислении образцов N-МУНТ наблюдается появление нового пика с энергией связи 405.4 ± 0.1 эВ относящегося к нитрогруппам (NO_2) [189]. Вместе с тем в N1s РФЭ-спектрах образцов N-МУНТ-Ох пик с энергией связи 404.6 эВ отсутствует (Рисунок 3.16 (б)). По-видимому, окислительная обработка способствует выведению N_2 из каналов МУНТ за счет увеличения числа дефектов стенок нанотрубок и открытия их внутренних каналов [69]. Содержание поверхностных видов различных азотсодержащих групп в составе образцов N-МУНТ и N-МУНТ-Ох, полученных из данных разложения N1s РФЭ-спектров, представлено в Таблице 3.4 и на Рисунке 3.16 (г-д).

Следует отметить, что увеличение доли аммиака в реакционной среде с 2 до 8 об.% на стадии синтеза образцов N-МУНТ приводит к росту общего содержания азота в их составе с 0.2 до 0.9 ат.% (Таблица 3.4). Пиридиновые и пиррольные группы присутствуют в более высоком количестве на поверхности образцов N-МУНТ, при этом их вклад не зависит от общего содержания азота в образцах. Другие формы азота (графитный (N_Q) и молекулярный (N_2)) присутствуют в равном количестве. При концентрации аммиака в реакционной смеси до 6 об.%

содержание этих групп не меняется, тогда как при 8 об.% наблюдается незначительное снижение вклада N_Q групп и увеличение вклада молекулярного азота (N_2).

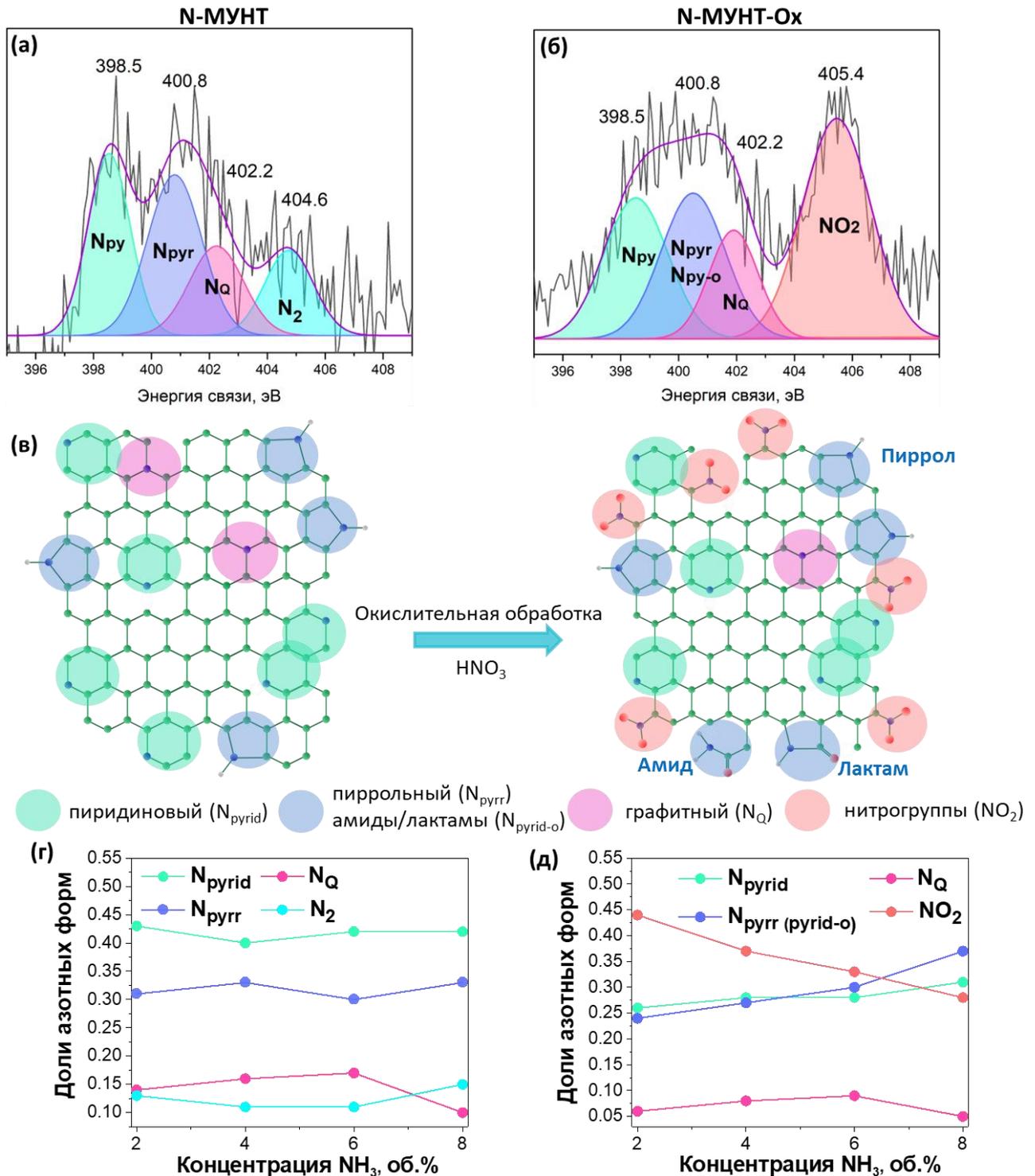


Рисунок 3.16 – РФЭС-исследование эволюции форм азота в образцах N-MУНТ в зависимости от условий их синтеза и окислительной обработки. Пример разложения $N1s$ РФЭС-спектра для образцов: (а) – N-MУНТ и (б) – N-MУНТ-Оx; (в) – моделирование изменения поверхностных азотсодержащих групп для образцов N-MУНТ до и после окислительной обработки; изменение содержания N-содержащих функциональных групп в зависимости от содержания аммиака в реакционной смеси в составе: (г) – N-MУНТ и (д) – N-MУНТ-Оx

Окислительная обработка N-МУНТ приводит к существенному росту содержания кислородсодержащих групп (Таблица 3.4) и перераспределению поверхностных форм азота (Рисунок 3.16 (д)). Так, наблюдается появление преобладающего вклада от нитрогрупп (NO_2), а также снижение вкладов пиридинового и графитового азота. Вероятнее всего, в результате обработки N-МУНТ азотной кислотой, с одной стороны, происходит нитрование их поверхности, а, с другой – окисление форм графитового и пиридинового азота с образованием таких окисленных форм азота, как амидные и лактамные группы (Рисунок 3.16 (в)). Последние вносят свой вклад в пик пиррольного азота с энергией связи 400.8 эВ [189; 191]. По-видимому, благодаря этому содержание пиррольного азота в образцах после окислительной обработки практически не изменяется. Кроме того, в ходе окислительной обработки также возможно образование пиридин-N-оксидных групп, расположение которых наблюдается в диапазоне 402-403 эВ [189].

Интересной особенностью является то, что с увеличением общего содержания азота в окисленных образцах N-МУНТ вклад нитрогрупп уменьшается, тогда как доля пиррольного/амидного/лактаманного и пиридинового азота возрастает. Это может быть связано с ростом дефектности N-МУНТ с увеличением содержания азота в их составе, что выражено в появлении разрывов, несостыковок слоев, образовании внутренних перегородок, Y-подобных соединений и т.д (Рисунок 3.12). В ходе окислительной обработки происходит удаление коротких разориентированных графеновых фрагментов, так и фрагментов полифениленового или полиенового типа, расположенных на внешних слоях МУНТ, которые, по-видимому, в основном связаны с нитрогруппами.

Таблица 3.4 – Общее содержание гетероатомов в образцах N-МУНТ и N-МУНТ-Ох

Образец	N _{общ} , ат.%	O _{общ} , ат.%	C _{общ} , ат.%
N(2%)-МУНТ	0.2	0.9	98.9
N(4%)-МУНТ	0.4	0.7	98.9
N(6%)-МУНТ	0.7	0.8	98.5
N(8%)-МУНТ	0.9	1.1	98.0
N(2%)-МУНТ-Ох	0.4	5.4	94.2
N(4%)-МУНТ-Ох	0.6	4.5	94.9
N(6%)-МУНТ-Ох	0.8	7.1	92.1
N(8%)-МУНТ-Ох	1.0	9.2	89.8

Максимальное содержание гетероатомов (O+N) в составе образца N(8%)-МУНТ-Ох составляет ~10 ат.%, что объясняет незначительные изменения в форме C1s спектров образцов N(%) -МУНТ-Ох. Тем не менее, можно утверждать, что окислительная обработка приводит к

формированию как гидроксильных, так и карбоксильных групп (Рисунок 3.17). Следует отметить, что в случае образцов N(2-4%)-МУНТ-Ох образование кислородсодержащих групп выражено гораздо слабее, чем для N(6-8%)-МУНТ-Ох, что, по-видимому, связано с присутствием большего числа дефектов в структуре исходных N(6-8%)-МУНТ, по которым окисление протекает в первую очередь. Данное предположение подтверждается результатами методов ПЭМ и СКР, согласно которым при повышении содержания азота в составе N-МУНТ наблюдается их большая фрагментация и, как следствие, рост вклада краевых атомов углерода (Рисунки 3.11-3.12 и 3.15), которые легче подвержены окислению. Кроме того, вероятно, что окислению подвергаются не только концевые атомы углерода (в sp^3 гибридизации), но и углерод в составе графеновых колец (в sp^2 гибридизации), поскольку интенсивность $\pi-\pi^*$ сателлита падает пропорционально пику с энергией связи 284.5 ± 0.1 эВ (Рисунок 3.17).

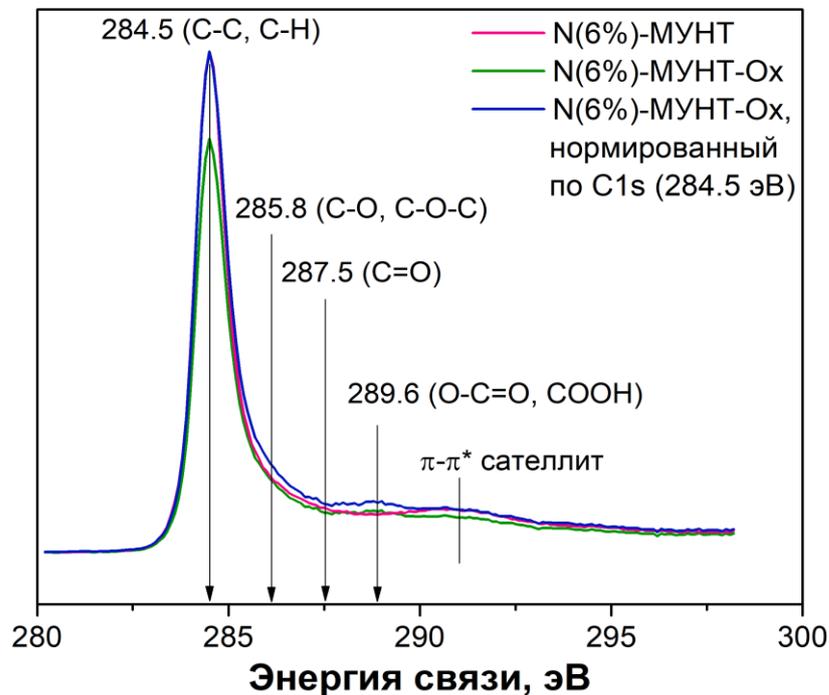


Рисунок 3.17 – Сравнение C1s РФЭ-спектров для образцов N(6%)-МУНТ и N(6%)-МУНТ-Ох

Таким образом, в результате проделанной работы установлены процессы, протекающие в ходе активации 40 масс.% Fe_2Co/Al_2O_3 катализатора в присутствии различных концентраций аммиака в реакционной смеси, и определены оптимальные условия синтеза образцов N-МУНТ. Детально исследовано влияние концентрации аммиака в реакционной смеси, используемой в ходе синтеза нанотрубок, а также окислительной обработки на текстурные и структурные характеристики N-МУНТ. Установлено, что повышение концентрации аммиака с 2 до 8 об.% приводит как к увеличению содержания азота в образцах N-МУНТ с 0.2 до 0.9 ат.%, так и появлению структурных дефектов. Окислительная обработка приводит к изменению состава функциональных поверхностных групп, а также позволяет дополнительно контролировать текстурные характеристики и дефектность нанотрубок.

3.3 Заключение к главе 3

В третьей главе представлено сравнительное исследование образцов моно-, би- и триметаллических катализаторов, содержащих в качестве активного компонента Fe, Co, Ni, Mo и оксид алюминия в качестве носителя. Образцы катализаторов были получены по методу Пекини. Содержание металлов активного компонента для всех образцов составило 40 масс.%. Целью проведенного исследования был выбор оптимального состава катализатора, позволяющего синтезировать МУНТ с характеристиками, необходимыми для разработки бифункциональных оксидных электрокатализаторов на основе нанотрубок. Среди критериев, предъявляемых к МУНТ, были выделены: 1) низкая стоимость и высокая чистота; 2) оптимальная дефектность, которая, с одной стороны, позволит сохранить высокую электропроводность нанотрубок, а с другой – обеспечить достаточное количество центров для закрепления оксидных частиц; 3) узкое распределение по внешнему/внутреннему диаметру, что в совокупности позволит контролировать дисперсность оксидных наночастиц в структуре МУНТ; 4) мезопористая структура и относительно высокое значение удельной поверхности, необходимые для эффективного взаимодействия с реакционной средой и лучшего массопереноса. В результате проведенного исследования в качестве оптимального катализатора был выбран образец 40 масс.% $\text{Fe}_2\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, показавший наибольшую производительность в процессе синтеза МУНТ ($30.2 \text{ г}_{\text{МУНТ}}/\text{г}_{\text{к-ра}}$) методом CVD этилена. Чистота нанотрубок, полученных с использованием данного катализатора, составила 99.7%. Кроме того, синтезированные МУНТ характеризуются меньшим средним диаметром (9.0 нм) и более узким распределением по диаметру, а также относительно низкой дефектностью по сравнению с другими образцами серии. Тем не менее полученные нанотрубки являются химически инертными и их дальнейшая модификация необходима для разработки эффективных оксидных электрокатализаторов. В связи с этим окислительная функционализация была проведена для увеличения гидрофильности МУНТ и открытия их внутренних каналов, что желательно для контролируемой адсорбции катионов металлов. Введение атомов азота в структуру нанотрубок было осуществлено с целью дополнительного регулирования их электронных свойств и, как следствие, управления электрокаталитической активностью.

Синтез образцов МУНТ, модифицированных азотом, проводили с использованием катализатора 40% $\text{Fe}_2\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в присутствии различных концентраций аммиака (2-8 об.%) в реакционной смеси. Исследование активации образца 40% $\text{Fe}_2\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, выполненное с помощью метода *in situ* РФА, показало, что время активации катализатора в аммиаксодержащей смеси значительно превосходит таковое в безаммиачной смеси. При этом, независимо от содержания аммиака в реакционной смеси, наблюдается формирование металлического сплава

FeCo с размером частиц около 10 нм. Исследование каталитической активности образца 40% Fe₂Co/Al₂O₃ в процессе синтеза N-МУНТ, проведенное в течение 3-60 минут, показало, что катализатор дезактивируется после 10 минут. Кроме того, увеличение концентрации аммиака в реакционной смеси с 2 до 8 об.% приводит к снижению производительности катализатора и изменению структуры синтезируемых нанотрубок с «цилиндрической» на «бамбукообразную», состоящую из сегментов, отделенных друг от друга внутренними перегородками. Вместе с тем наблюдается рост дефектности нанотрубок, увеличение их удельной поверхности и объема пор, а также рост их среднего диаметра и более широкое распределение по диаметру по сравнению с неазотированными МУНТ. В то же время увеличение концентрации аммиака с 2 до 8 об.% в реакционной смеси, используемой для синтеза N-МУНТ, приводит к росту общего содержания азота в составе нанотрубок с 0.2 до 0.9 ат.%, соответственно. Азот в составе N-МУНТ присутствует в виде пиридиновых, пиррольных, графитных групп и молекулярного азота. При этом соотношение азотных форм практически не изменяется в зависимости от общего содержания азота. Для всех образцов N-МУНТ группы N_{pyrid} и N_{pyr} присутствуют в большем количестве по сравнению с N_Q и N₂, вклады которых близки.

Окислительная обработка образцов N-МУНТ приводит к существенному росту кислородсодержащих групп и перераспределению поверхностных форм азота. Так, наблюдается появление вкладов от нитро- и амидных/лактамных групп, а также снижение концентрации графитового и пиридинового азота, при этом содержание форм пиррольного азота практически не изменяется. Кроме того, окислительная функционализация образцов N-МУНТ приводит к изменению их текстурных характеристик, а именно, к росту удельной поверхности и снижению объема пор. В то же время дефектность образцов N-МУНТ-Ох увеличивается с ростом общего содержания азота в их структуре, что вызвано как увеличением доли более мелких мезопор, так и ростом общего количества краевых атомов углерода за счет большей фрагментации N-МУНТ.

Таким образом, в рамках проделанной работы был определен состав катализатора, позволяющего получать МУНТ с высоким выходом и высокой чистотой, заданными структурными характеристиками и относительно низкой степенью дефектности. Модификация структуры МУНТ атомами азота в ходе их синтеза и последующая окислительная обработка позволили дополнительно регулировать такие параметры нанотрубок, как морфология, текстурные и структурные характеристики, а также химический состав поверхности, что необходимо для создания эффективных электрокатализаторов на основе МУНТ.

Глава 4. Синтез, физико-химические и электрокаталитические свойства композитных материалов на основе МУНТ и одно-, двух- и трехкомпонентных оксидных наночастиц

В четвертом разделе рассмотрены серии образцов на основе одно – (Fe, Co, Ni, Mn), двух – ($\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$, $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$, $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}$, $\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}$, $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$) и трехкомпонентных ($\text{Co}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{1-x}$, $\text{Mn}_x(\text{Fe}_{0.3}\text{Ni}_{0.7})_{1-x}$) оксидных наночастиц, нанесенных на окисленные МУНТ, в качестве бифункциональных электрокатализаторов РВК/РОВ. Исследование влияния функционализации МУНТ кислород- и азотсодержащими группами на бифункциональную активность представлено на примере оксидных образцов FeCo состава. Для наиболее показательных образцов из каждой серии катализаторов показаны результаты исследования селективности в реакции электровосстановления кислорода и стабильности. В заключении, на основании представленных результатов, делается выбор оптимальных каталитических составов.

4.1 Композитные материалы на основе оксидных $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ наночастиц и МУНТ, модифицированных кислородсодержащими группами

4.1.1 Синтез и структурные характеристики оксидных образцов $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ /МУНТ-Ох

Серия образцов на основе одно- (Fe и Co) или двухкомпонентных (FeCo) оксидных наночастиц, нанесенных на окисленные многослойные углеродные нанотрубки, с общим содержанием металлов ~ 13.5 масс.% и варьируемым соотношением Fe:Co, была получена методом пропитки. Метод пропитки углеродных носителей соответствующими предшественниками оксидных частиц с последующим прокаливанием является простым и масштабируемым способом получения катализаторов на углеродных носителях. Однако этот метод имеет ряд ограничений из-за сложности контроля размера частиц, низкой воспроизводимости, широкого распределения частиц по диаметру и поверхностной агломерации [192]. Отчасти это связано с низким качеством исходных углеродных нанотрубок, например, с широким распределением по диаметру, высокой концентрацией примесей аморфного углерода и оставшихся каталитических частиц. В нашем случае для синтеза катализаторов использовались высококачественные МУНТ, характеризующиеся узким распределением по диаметру, высокой чистотой (не менее 99.7%). Кроме того, дополнительная окислительная обработка МУНТ в контролируемых условиях позволила не только снизить содержание аморфного углерода, но и создать гидрофильный покров поверхности МУНТ за счет прививки кислородсодержащих функциональных групп (карбокисильные, карбонильные и гидроксильные группы), а также открыть их внутренние каналы и контролировать распределение микроструктурных дефектов, что позволило создать центры, усиливающие адгезию оксидных частиц.

Таким образом, в данной части работы была получена серия из 13 оксидных образцов 13.5 масс.% $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{МУНТ-Ох}$, где $x = 1; 0.99; 0.95; 0.9; 0.7; 0.6; 0.5; 0.4; 0.3; 0.1; 0.05; 0.01; 0$ с целью исследования влияния соотношения металлов на их структурные и электрокаталитические свойства в реакциях электроокисления воды и электровосстановления кислорода [193]. Содержание и соотношение металлов в составе оксидных образцов $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{МУНТ-Ох}$ определяли с помощью метода РФЛА. Согласно полученным результатам, номинальный состав образца, запланированный при синтезе, совпадает с фактическим составом (Таблица П1, приложение 2).

Изображения ПЭМ для некоторых оксидных образцов $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{МУНТ-Ох}$ представлены на Рисунке 4.1. Анализ ПЭМ изображений для всех исследованных однокомпонентных (Co и Fe) или смешанных $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ оксидных образцов отчетливо показывает наличие двух ансамблей наночастиц разного размера, локализованных внутри каналов и на поверхности (снаружи) МУНТ-Ох. Из полученных данных видно, что оксидные наночастицы в основном сосредоточены внутри каналов углеродных нанотрубок, однако их размеры и плотность распределения как внутри каналов, так и на поверхности МУНТ-Ох зависят от соотношения Fe:Co в составе образца. Исходя из данных ПЭМ, доля частиц на поверхности окисленных нанотрубок для образцов с высоким содержанием кобальта варьировалась от 24 до 33% и увеличивалась с ростом содержания Fe, достигая 37% для однокомпонентного оксидного катализатора Fe/МУНТ-Ох. Кроме того, средний размер частиц на поверхности нанотрубок для образцов $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{МУНТ-Ох}$ с $x = 0-0.4$ увеличивался с 9.3 до 10.7 нм, с ростом содержания Co в их составе (Рисунок 4.1). Следует отметить, что для частиц, расположенных внутри каналов МУНТ, отклонение диаметра от среднего значения незначительно, так как их размер ограничен шириной канала нанотрубки (~ 4 нм). Наименьший средний размер частиц внутри каналов МУНТ (4.3-4.4 нм) наблюдался для образцов с $x = 0.3-0.4$, в то время как наибольший диаметр частиц (5.7 нм) – для однокомпонентного оксидного кобальтового образца ($x = 0$). Несмотря на то, что большинство проанализированных образцов обладает достаточно узким распределением частиц по размерам, всё же заметны отклонения в среднем диаметре частиц, локализованных на поверхности МУНТ-Ох. Минимальные размеры частиц не зависят от состава образца и имеют близкие значения для всех катализаторов, которые составляют 1.7-2.3 нм и 2-3 нм для частиц внутри и снаружи МУНТ-Ох, соответственно. Однако с уменьшением содержания железа в образцах $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{МУНТ-Ох}$ ($x=1-0.3$) размеры крупных частиц, расположенных на поверхности нанотрубок, снижались с 39.9 до 17.6 нм. Кроме того, для образцов с высоким содержанием железа наблюдалась более выраженная агломерация частиц на поверхности нанотрубок по сравнению с образцами $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{МУНТ-Ох}$ с высоким содержанием кобальта. Таким образом, катализаторы с соотношением Fe:Co, близким к 1, характеризуются

наименьшим средним размером наночастиц, расположенных как внутри каналов МУНТ, так и на их поверхности.

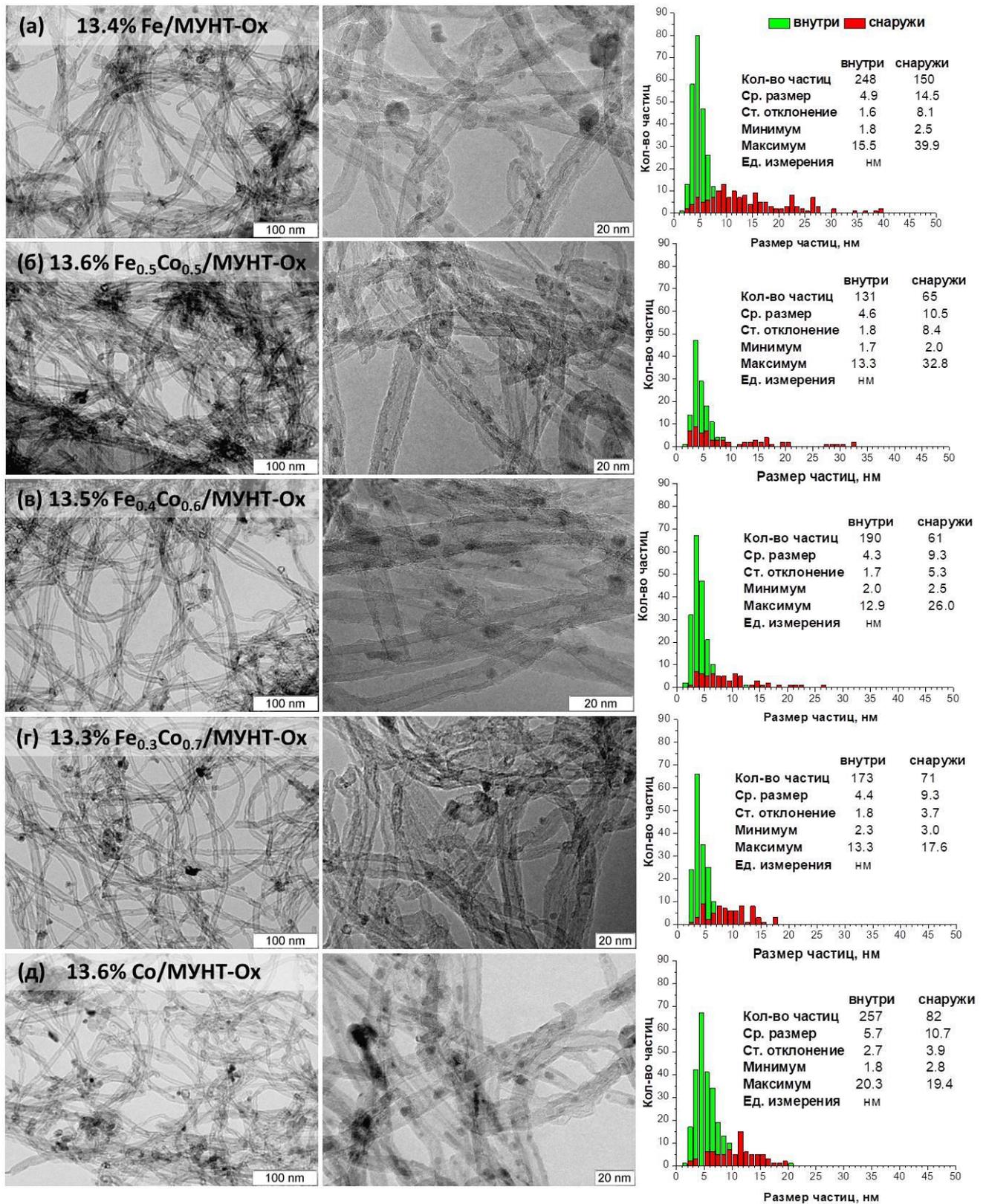


Рисунок 4.1. – Изображения ПЭМ и распределения оксидных частиц по размерам для образцов Co, Fe и Fe_xCo_{1-x}/МУНТ-Ох

Фазовый анализ оксидных наночастиц для образцов $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{МУНТ-Ох}$ с соотношением Fe:Co близким к 1, локализованных внутри и на поверхности МУНТ, был выполнен с помощью дополнительных измерений методами ПЭМ высокого разрешения и СХПЭЭ. На изображении ПЭМ высокого разрешения для образца $\text{Fe}_{0.4}\text{Co}_{0.6}/\text{МУНТ-Ох}$ (Рисунок 4.2 (а)) видны полосы решетки: 0.148 ± 0.008 нм, 0.209 ± 0.008 нм, 0.241 ± 0.016 нм, 0.290 ± 0.008 нм, относящиеся к (440), (004), (113), (220) плоскостям обратной структуры шпинели (227) смешанного FeCo оксида или плоскостям (220), (200), (111) для CoO. Полосы 0.349 ± 0.008 нм также хорошо видны и относятся к плоскостям (002) углерода, соответствующему расстоянию между стенками МУНТ.

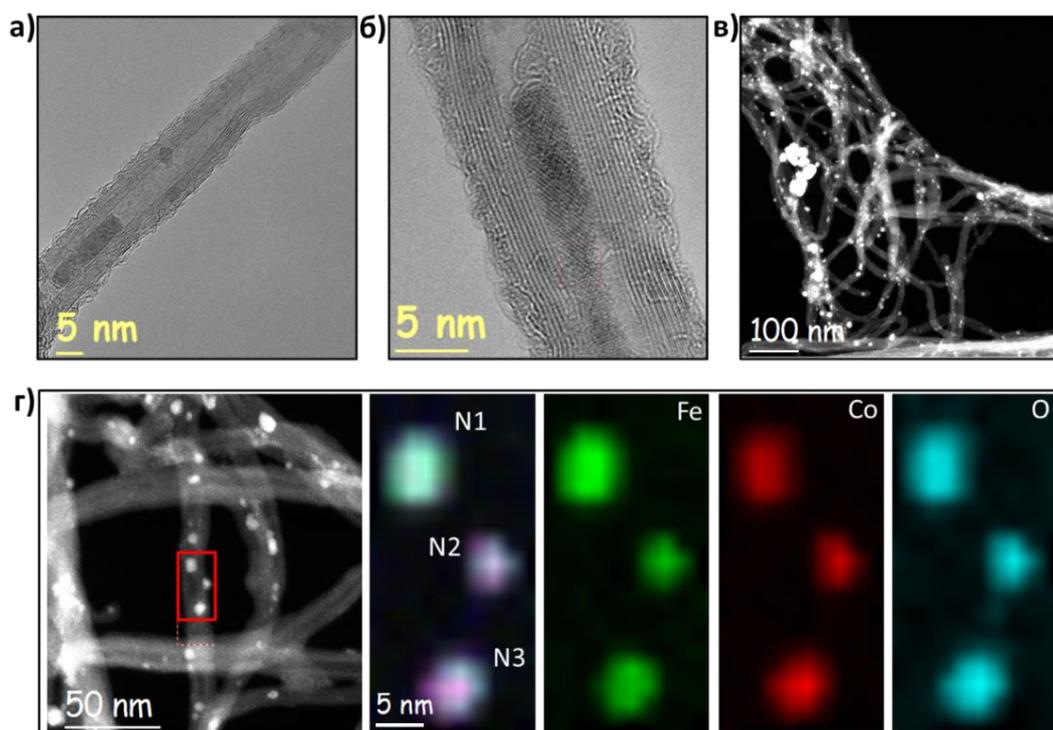


Рисунок 4.2 – Изображения ПЭМ ВР оксидных частиц: (а) – $\text{Fe}_{0.4}\text{Co}_{0.6}$ и (б) – $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ внутри каналов МУНТ-Ох; (в-г) – изображения в темном поле, показывающие распределение оксидных частиц $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ в структуре МУНТ (внутри каналов и на поверхности); (г) – картирование СХПЭЭ частиц N1-N3, показывающее распределение Fe, Co и O

Из данных СХПЭЭ следует, что в случае оксидного образца $\text{Fe}_{0.4}\text{Co}_{0.6}/\text{МУНТ-Ох}$, частицы, закрепленные на поверхности МУНТ-Ох, представляют собой в основном смешанные оксиды кобальта и железа с относительными атомными концентрациями $62 \pm 1\%$ (Co) и $38 \pm 1\%$ (Fe), близкими к соотношению, заложенному при синтезе. Анализ тонкой структуры краев L23 Fe и Co показывает степени окисления 3+ и 2+ для Fe и Co, соответственно, что согласуется с данными ПЭМ ВР для оксидных частиц со структурой шпинели [193]. Край Fe L для частиц содержанием 74 % железа показал химический сдвиг 1.5 эВ, что соответствует

переходу в степень окисления Fe^{2+} . Тонкая структура К-края кислорода соответствует степени окисления Co^{2+} [193].

Из анализа данных ПЭМ для оксидного образца $Fe_{0.5}Co_{0.5}/МУНТ-Ох$ следует, что средние полосы решетки для оксидных наночастиц $Fe_{0.5}Co_{0.5}$ составляют: 0.209 ± 0.008 нм, 0.241 ± 0.016 нм, 0.290 ± 0.008 нм, которые относятся к плоскостям (004), (113), (220) обратной структуры шпинели (227) оксида железа-кобальта (Рисунок 4.2 (б)). Также отчетливо видны полосы 0.349 ± 0.008 нм, относящиеся к плоскостям (002) углеродных нанотрубок. Анализ данных СХПЭЭ для нескольких частиц, закрепленных на поверхности МУНТ-Ох (Рисунок 4.2 (г)), показывает присутствие как железа, так и кобальта с несколько различными относительными атомными концентрациями. Большинство оксидных наночастиц $Fe_{0.5}Co_{0.5}$ имели отношение Fe/Co около 50/50, что близко к номинальному значению. Степени окисления Fe и Co были $3+$ и $2+$, что характерно для Fe и Co в смешанной структуре Fe-Co шпинели. Более того, степени окисления не менялись при изменении состава наночастиц [193].

Все образцы $Fe_xCo_{1-x}/МУНТ-Ох$ были исследованы методом РФА (Рисунок 4.3). Сравнительный анализ рентгенограмм показал, что размеры ОКР частиц хорошо согласуются с размерами частиц, полученными из данных статистического анализа ПЭМ изображений. Рефлексы 311 и 111 были выбраны для анализа распределения частиц из-за их высокого отношения сигнал/шум. Рефлексы, соответствующие граням (311) оксидов Fe_3O_4 , $Fe_xCo_{3-x}O_4$, Co_3O_4 и (111) CoO , для некоторых образцов $Fe_xCo_{1-x}/МУНТ-Ох$ были разложены на две составляющие, соответствующие двум ансамблям оксидных FeCo наночастиц разного размера, расположенных внутри каналов и на поверхности МУНТ.

Средние диаметры кристаллитов определяли по формуле Дебая-Шеррера (Формула 2.1). В случае однокомпонентного оксидного образца Fe/МУНТ-Ох обнаружено присутствие оксида железа (Fe_3O_4) со структурой кубической шпинели (Fd-3m). Добавление кобальта до соотношения Fe:Co=1:1 ($Fe_{0.5}Co_{0.5}$) не привело к существенным изменениям рентгенограмм. Размеры кристаллитов также практически не изменились и составляли 3-4 нм и 10-11 нм для частиц внутри каналов и на поверхности МУНТ, соответственно. Рефлексы, относящиеся к отдельным фазам оксида кобальта, не наблюдались. Однако появившаяся асимметрия пиков, указывает на дефекты в структуре шпинели Fe_3O_4 , связанные с образованием $Co_xFe_{3-x}O_4$ вследствие постепенного замещения железа кобальтом в структуре шпинели.

Следует отметить, что на рентгенограммах оксидных образцов $Fe_{0.4}Co_{0.6}$ и $Fe_{0.3}Co_{0.7}/МУНТ-Ох$ отчетливо наблюдаются рефлексы при углах $2\theta \sim 25.0, 42.8$ и 61.2° , относящиеся к МУНТ. Вместе с тем невозможно выделить рефлексы, относящиеся к соединениям железа и кобальта, что подтверждает наличие очень мелких кристаллитов.

При дальнейшем увеличении содержания Co на рентгенограммах оксидных образцов $\text{Fe}_{0.1}\text{Co}_{0.9}$, $\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.95}$ и $\text{Fe}_{0.01}\text{Co}_{0.99}$ /МУНТ-Ох отчетливо проявляются рефлексы, соответствующие фазе CoO (кубическая Fm-3m). При этом для образцов $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ /МУНТ-Ох при $x = 0.1-0.01$ был различим только один ансамбль мелких наночастиц с размером ОКР 6-8 нм. В то же время в случае однокомпонентного оксидного образца Co/МУНТ-Ох была идентифицирована другая фаза оксида кобальта (Co_3O_4 со структурой кубической шпинели (Fd-3m)) и два ансамбля частиц с размерами 4 и 13 нм, что соответствует частицам внутри каналов и на поверхности МУНТ-Ох, соответственно. Таким образом, полученные результаты демонстрируют ярко выраженное влияние добавления Fe на фазовый состав и размер оксидных наночастиц для образцов $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ /МУНТ-Ох.

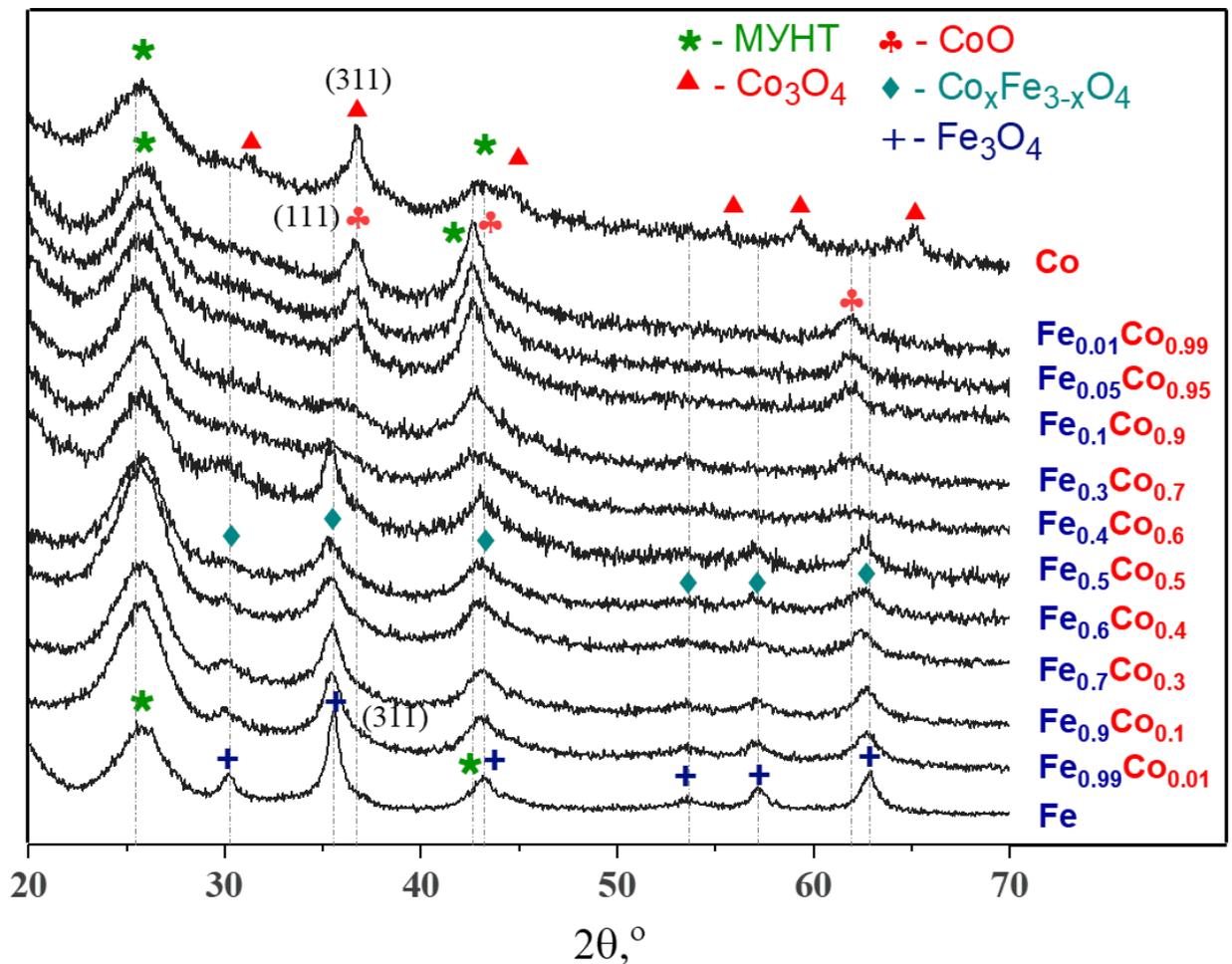


Рисунок 4.3 – Рентгенограммы оксидных образцов Co, Fe и $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ /МУНТ-Ох

Для исследования химического состояния поверхности оксидных образцов $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ /МУНТ-Ох использовался метод РФЭС. РФЭ-спектры областей C1s, O1s, Co2p и Fe2p представлены на Рисунке 4.4. Отсутствие изменений в C1s спектрах образцов $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ /МУНТ-Ох указывает на отсутствие очевидных изменений в химическом состоянии углерода, независимо от соотношения Fe:Co. Спектры O1s были разложены для всех образцов $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ /МУНТ-Ох, однако на Рисунке 4.4 в качестве примера показаны разложения для

однокомпонентных оксидных образцов Co и Fe/МУНТ-Ох. Показано, что пик, расположенный при 535 эВ, относится к воде, а пики с энергиями связи 531.5 и 533.2 эВ относятся к кислороду в группах C–O и C=O, соответственно [194]. В случае однокомпонентного Co-содержащего оксидного образца (Fe_0Co_1) наблюдаются пики с энергиями связи 529.8 и 530.7 эВ, относящиеся к гидроксильным группам и кислороду решетки Co_3O_4 . С другой стороны, для однокомпонентного Fe-содержащего оксидного образца (Fe_1Co_0) характерны пики, расположенные при 530.2 и 531.6 эВ, относящиеся к гидроксильным группам и кислороду решетки в Fe_2O_3 , соответственно [195]. Поскольку положение пиков, соответствующих гидроксильным группам и кислороду решетки, имеет лишь небольшие отклонения для железа и кобальта, то можно предположить, что они оба присутствуют в смешанных фазах.

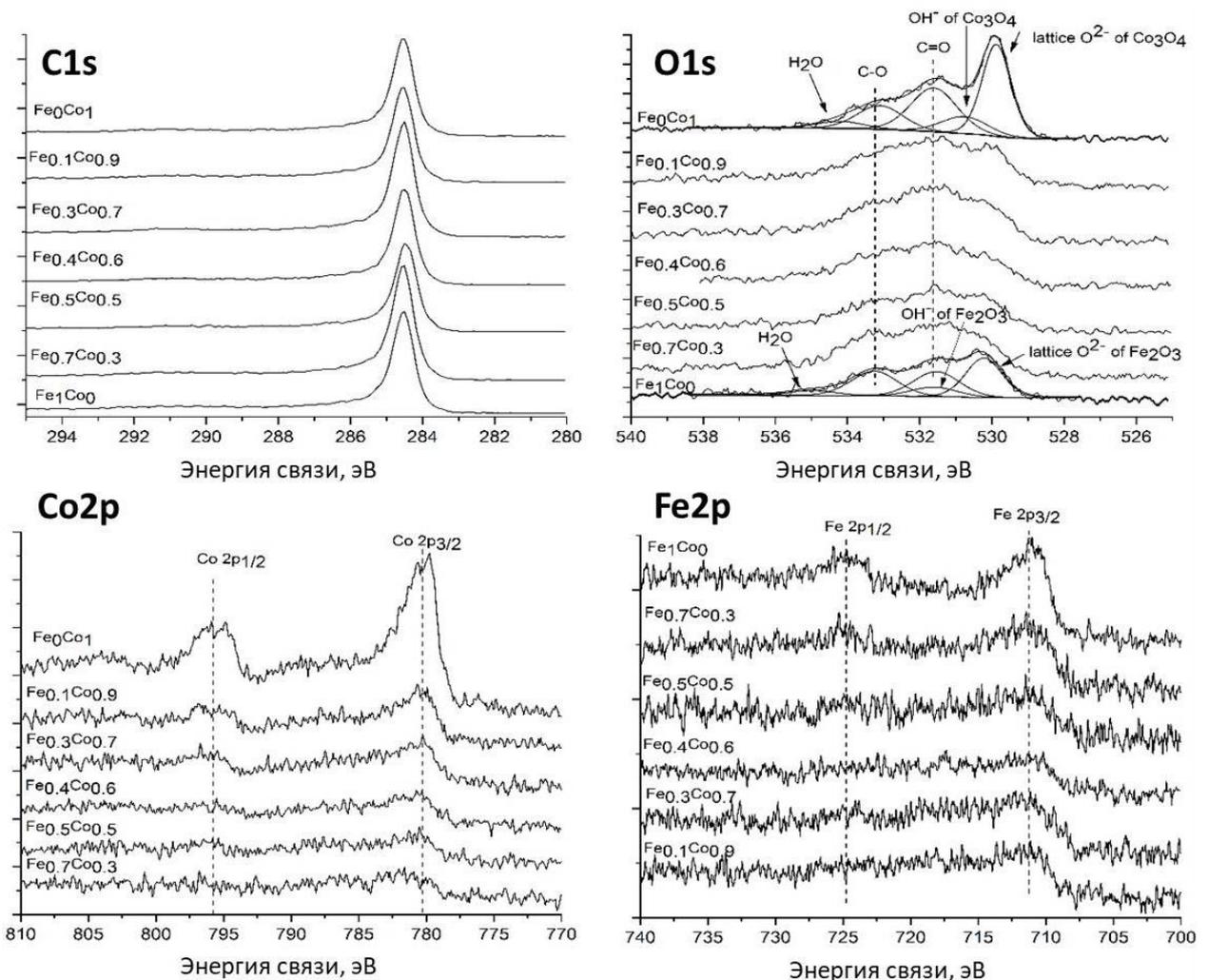


Рисунок 4.4 – РФЭ-спектры областей C1s, O1s, Co2p и Fe2p для однокомпонентных Co и Fe/МУНТ-Ох и двухкомпонентных $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ /МУНТ-Ох оксидных образцов

В спектрах Co2p наблюдаются пики с энергиями связи 795.8 и 780.4 эВ, относящиеся к Co2p1/2 и Co2p3/2, соответственно. Положение и форма пика Co2p спектра для образца Fe_0Co_1 характерна для Co_3O_4 [196]. Кроме того, для образцов $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ /МУНТ-Ох также характерно

присутствие Co_3O_4 , поскольку спектры этих образцов похожи на спектры однокомпонентного оксидного образца $\text{Co}/\text{МУНТ-Ох}$. Важно отметить, что область $\text{Co}2p$ перекрывается с оже-сигналом Fe LMM при 786 эВ, что не следует ошибочно интерпретировать как сателлитную характеристику.

В спектрах $\text{Fe}2p$ наблюдаются пики с энергиями связи 724.2 и 710.8 эВ, относящиеся к $\text{Fe}2p_{1/2}$ и $\text{Fe}2p_{3/2}$, соответственно. Анализ РФЭ-спектра $\text{Fe}2p$ для однокомпонентного оксидного образца $\text{Fe}/\text{МУНТ-Ох}$ (Fe_1Co_0) позволяет сделать вывод, что Fe присутствует в степени окисления $3+$ из-за отсутствия интенсивного shake-up сателлита [197]. Однако следует отметить, что область $\text{Fe}2p$ перекрывается с оже-сигналом Co LMM при 715 эВ, что не следует интерпретировать как сателлитную особенность.

Из представленных выше данных исследования структурных характеристик оксидных образцов $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{МУНТ-Ох}$ можно сделать вывод, что изменение соотношения $\text{Fe}:\text{Co}$ приводит к формированию различных фаз одно- или двухкомпонентных оксидных частиц внутри каналов и на поверхности МУНТ с различным размером кристаллов и плотностью распределения частиц. Различия в диаметре частиц, их распределении, степени агломерации частиц на поверхности МУНТ в зависимости от соотношения $\text{Fe}:\text{Co}$ можно частично объяснить исходя из значений рН водных растворов предшественников, а также протекающих в них процессов: гидролиз, диссоциация и комплексообразование (ассоциация) [198]. В Таблице 4.1 представлены значения рН и концентрации водных растворов, используемых при приготовлении оксидных образцов Fe , Co и $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}/\text{МУНТ-Ох}$.

Таблица 4.1 – Значения рН и концентрации растворов, используемых при приготовлении оксидных образцов $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{МУНТ-Ох}$

Состав раствора	Концентрация раствора, М	рН раствора
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.686	4.0
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	0.648	0.8
0.5 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	0.324 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$)	1.1
0.5 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.343 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$)	

В водных растворах нитрата Co (II), нитрата Fe (III) и смешанном растворе нитрата Fe (III) и Co (II) в основном протекают процессы гидролиза и диссоциации. Поскольку пропитку вели достаточно концентрированными растворами (Таблица 4.1), то при оценке присутствующих ионных форм Co и Fe , необходимо учитывать влияние ионной силы раствора. Расчет ионной силы раствора, коэффициентов активности, а также концентрационных констант гидролиза по первой и второй ступени представлен в приложении 3 на примере раствора нитрата Co (II) (Уравнения П1-П4). Проведенные расчеты позволили установить, что ионная

сила (I) раствора нитрата Co (II) составляет 2.06. Распределение ионных форм в водном растворе нитрата Co (II): $[\text{Co}^{2+}]:[\text{CoOH}^+]:[\text{Co}(\text{OH})_2] = 1:2.89 \cdot 10^{-5}:2.31 \cdot 10^{-15}$ или в процентном отношении: 99.997%; $2.9 \cdot 10^{-3}\%$; $2.3 \cdot 10^{-12}\%$.

Аналогичным образом была проведена оценка ионных форм в других растворах, используемых при приготовлении образцов $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{МУНТ-Ох}$. Ионная сила раствора нитрата Fe (III) ($C=0.648$ М и $\text{pH} = 0.8$): $I = 3.89$. Распределение ионных форм в водном растворе нитрата Fe (III): $[\text{Fe}^{3+}]:[\text{FeOH}^{2+}]:[\text{Fe}(\text{OH})_2^+]:[\text{Fe}(\text{OH})_3] = 1:2.087:1.062 \cdot 10^{-3}:7.68 \cdot 10^{-8}$ или в процентном отношении: 32.383%; 67.583%; 0.034%; $2.5 \cdot 10^{-6}\%$.

Ионная сила смешанного раствора нитрата Fe (III) и Co (II) ($C=0.324$ М ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) и $C=0.343$ М ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$) при $\text{pH} = 1.1$): $I = 2.97$. Распределение ионных форм в водном растворе нитрата Fe (III) и Co (II):

для железа: $[\text{Fe}^{3+}]:[\text{FeOH}^{2+}] = 1:0.302$ или в процентном отношении: 76.80%; 23.20%.

для кобальта: $[\text{Co}^{2+}]:[\text{CoOH}^+] = 1:5.9 \cdot 10^{-9}$ или в процентном отношении: 99.999%; $6 \cdot 10^{-7}\%$.

Из проведенных расчетов можно видеть, что ионы Fe^{3+} в водном растворе нитрата Fe (III) в значительной степени подвержены гидролизу и присутствуют в основном в виде гидратированных катионов FeOH^{2+} , размер которых составляет 0.400 нм [199]. Согласно результатам, представленным в работе [200], для концентрированного водного раствора нитрата Fe (III) характерно образование различных объемных гидроксидных и оксидных полиядерных комплексных катионов, которые можно представить формулой $\text{Fe}_p\text{O}_r(\text{OH})_s^{3p-(2r+s)}$. Размер данных комплексов составляет 3-5 нм. В результате их проникновение во внутреннюю полость нанотрубок затруднено, поскольку в среднем диаметр внутреннего канала МУНТ составляет 4 нм. Таким образом, наблюдается образование более крупных оксидных частиц на поверхности МУНТ-Ох (Рисунок 4.1 (а)).

Ионы Co^{2+} в водном растворе нитрата Co (II) подвержены гидролизу в значительно меньшей степени и присутствует в основном в виде акваионов $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, размер которых составляет 0.420 нм [198], что позволяет им легко проникать во внутренние каналы нанотрубок. В итоге для образца 13.6% Co/МУНТ-Ох наблюдается преимущественное расположение оксидных частиц во внутренних каналах нанотрубок (76%), а также более высокая дисперсность частиц на поверхности (10.7 нм по сравнению с 14.5 нм для образца 13.4% Fe/МУНТ-Ох) (Рисунок 4.1 (д)).

В смешанном водном растворе нитратов Fe (III) и Co (II), по сравнению с водным раствором нитрата Fe(III), происходит частичное подавление гидролиза ионов Fe^{3+} , в результате чего большее количество частиц остается в виде гидратированных ионов $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, которые имеют наименьший радиус (0.200 нм) среди других ионных форм железа [199]. Вследствие

этого для образца 13.6% $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}/\text{МУНТ-Ох}$ наблюдается как более высокая дисперсность оксидных частиц на поверхности нанотрубок, так и большее количество частиц, расположенных внутри каналов МУНТ, по сравнению с образцом 13.4% $\text{Fe}/\text{МУНТ-Ох}$ (Рисунок 4.1 (а и б)).

Таким образом, природа ионов, присутствующих в водном растворе, оказывает влияние не только на размер образующихся частиц, но и на их фиксацию внутри каналов и на поверхности МУНТ-Ох. Так, если в растворе присутствуют ассоциаты ионов с большим ионным радиусом, им трудно попасть во внутренние каналы нанотрубок, поскольку их диаметр составляет 4 нм. Такие частицы оседают на поверхности МУНТ-Ох преимущественно в агломерированной форме. Проведенная оценка ионных форм, присутствующих в пропиточных растворах, позволяет объяснить, почему для оксидных образцов $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{МУНТ-Ох}$ с соотношением $\text{Fe}:\text{Co}$, близким к 1, мы наблюдаем как более мелкие частицы внутри каналов/на поверхности окисленных нанотрубок, так и большее количество частиц, расположенных во внутренних каналах МУНТ-Ох, по сравнению с однокомпонентным оксидным образцом $\text{Fe}/\text{МУНТ-Ох}$.

4.1.2 Электрокаталитические свойства оксидных образцов $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{МУНТ-Ох}$ в РВК и РОВ

Исследование электрокаталитической активности оксидных образцов $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{МУНТ-Ох}$ в реакциях электроокисления воды (РОВ) и электровосстановления кислорода (РВК) проводили в насыщенном кислородом 0.1 М растворе КОН при скорости изменения потенциала 5 мВ/с и скорости вращения электрода 1600 об/мин в потенциальном окне, охватывающем как РОВ, так и РВК [193]. Результаты исследования электрохимических характеристик оксидных образцов $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{МУНТ-Ох}$ с различным соотношением $\text{Fe}:\text{Co}$ представлены на Рисунке 4.5, а важные электрокаталитические параметры $E_{\text{РОВ}}$, $E_{\text{РВК}}$ и значения бифункционального параметра ($\Delta E(V) = E_{\text{РОВ}} - E_{\text{РВК}}$) приведены в Таблице 4.2. Для достижения высокой термодинамической эффективности значения потенциалов $E_{\text{РВК}}$ и $E_{\text{РОВ}}$ должны быть как можно ближе к теоретическому стандартному потенциалу для обратимого восстановления кислорода/окисления воды (1.23 В). Следовательно, лучшим бифункциональным катализатором будет тот, который демонстрирует самые высокие значения $E_{\text{РВК}}$ и самые низкие значения $E_{\text{РОВ}}$, и, следовательно, наименьшее значение ΔE . На Рисунке 4.5 (а) представлены ЛВА, из которых качественно можно оценить влияние соотношения $\text{Fe}:\text{Co}$ на электрокаталитические характеристики катализаторов. Следует отметить, что МУНТ-Ох также проявляют некоторую активность как в РВК, так и РОВ, однако их модификация однокомпонентными (Co или Fe) и двухкомпонентными ($\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$) оксидными частицами приводит к значительному увеличению активности.

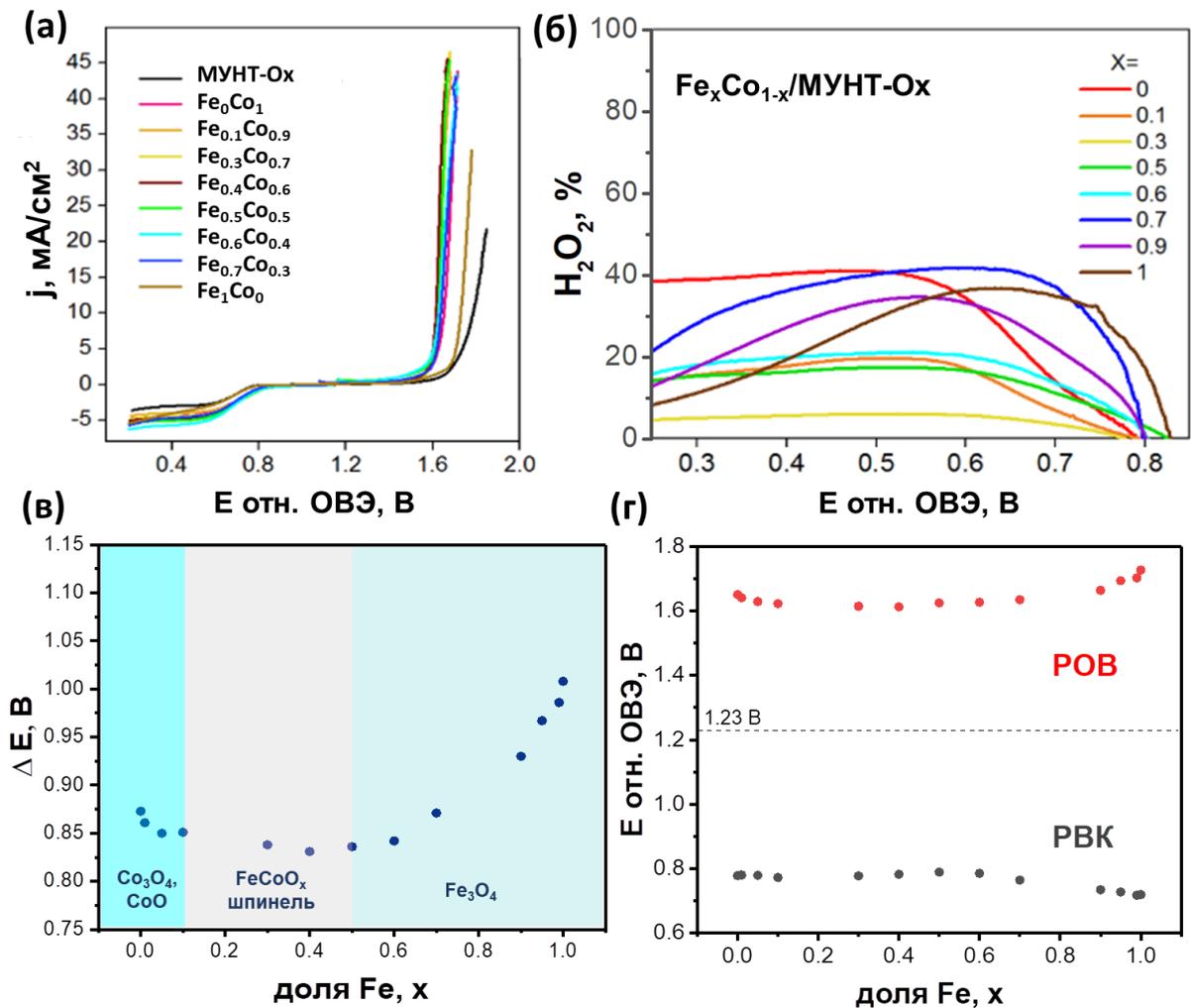


Рисунок 4.5 – Электрохимические исследования оксидных образцов $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{МУНТ-Оx}$: (а) – кривые ЛВА; (б) – выход H_2O_2 , рассчитанный из экспериментальные кривых, полученных методом ВДЭК; (в) – зависимость бифункционального параметра ΔE (В) от соотношения Fe:Co в $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{МУНТ-Оx}$; (г) – зависимости активности в РВК и РОВ (полученные при -1 mA/cm^2 и $+10 \text{ mA/cm}^2$, соответственно). Данные получены в насыщенном кислороде 0.1 М растворе КОН при скорости изменения потенциала 5 мВ/с и скорости вращения электрода 1600 об/мин

На рисунке 4.5 (в) показана тенденция изменения бифункциональной активности при постепенном увеличении содержания железа в оксидных образцах $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{МУНТ-Оx}$. Из представленных результатов следует, что повышение содержания Fe приводит к улучшению бифункциональной активности до тех пор, пока соотношение Fe:Co не достигнет 1:1. После этого дальнейшее увеличение соотношения Fe:Co привело к снижению бифункциональной активности ΔE для всех образцов, обогащенных железом. Важно отметить, что образцы $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{МУНТ-Оx}$ с $x \sim 0.5$ продемонстрировали самое низкое значение бифункционального параметра (Таблица 4.2 образцы 6, 7), а однокомпонентные оксидные системы Co и Fe/МУНТ-

Ох показали наихудшие характеристики в качестве бифункциональных катализаторов, а также для отдельных реакций РВК и РОВ (Таблица 4.2 образцы 1 и 13, соответственно).

Таблица 4.2 – Параметры активности оксидных образцов $Fe_xCo_{1-x}/МУНТ-Ох$ ($E_{РВК}$, $E_{РОВ}$ и ΔE), полученные из данных ЛВА. Представлены средние значения, записанные в ходе 4-х независимых экспериментов

№ п/п	Образец	$E_{РВК}$ отн. ОВЭ при -1 мА/см^2 , В	$E_{РОВ}$ отн. ОВЭ при $+10 \text{ мА/см}^2$, В	ΔE , В
1	$Fe_0Co_1/МУНТ-Ох$	0.78	1.65	0.87
2	$Fe_{0.01}Co_{0.99}/МУНТ-Ох$	0.78	1.64	0.86
3	$Fe_{0.05}Co_{0.95}/МУНТ-Ох$	0.78	1.63	0.85
4	$Fe_{0.1}Co_{0.9}/МУНТ-Ох$	0.77	1.62	0.85
5	$Fe_{0.3}Co_{0.7}/МУНТ-Ох$	0.78	1.62	0.84
6	$Fe_{0.4}Co_{0.6}/МУНТ-Ох$	0.78	1.61	0.83
7	$Fe_{0.5}Co_{0.5}/МУНТ-Ох$	0.79	1.62	0.83
8	$Fe_{0.6}Co_{0.4}/МУНТ-Ох$	0.79	1.63	0.84
9	$Fe_{0.7}Co_{0.3}/МУНТ-Ох$	0.76	1.64	0.88
10	$Fe_{0.9}Co_{0.1}/МУНТ-Ох$	0.73	1.66	0.93
11	$Fe_{0.95}Co_{0.05}/МУНТ-Ох$	0.73	1.69	0.96
12	$Fe_{0.99}Co_{0.01}/МУНТ-Ох$	0.72	1.70	0.98
13	Fe_1Co_0	0.72	1.73	1.01
14	МУНТ-Ох	0.71	1.78	1.07

Важно отметить, что по отдельности активности $E_{РВК}$ и $E_{РОВ}$, полученные при -1 мА/см^2 и $+10 \text{ мА/см}^2$, соответственно, для оксидных образцов $Fe_xCo_{1-x}/МУНТ-Ох$ с различным соотношением Fe:Co имеют несколько иные тренды активности (Рисунок 4.5 (г)). Так, образец $Fe_{0.4}Co_{0.6}/МУНТ-Ох$ показал наилучшую РОВ активность, обеспечив потенциал 1.61 В относительно ОВЭ при плотности тока $+10 \text{ мА/см}^2$. Этот катализатор также продемонстрировал наилучшую бифункциональную активность РВК/РОВ, хотя его активность в РВК составляет 0.78 В при плотности тока -1.0 мА/см^2 , что немного ниже, чем у $Fe_{0.5}Co_{0.5}/МУНТ-Ох$, которая составляет 0.79 В при той же плотности тока. Среди всех исследованных оксидных образцов $Fe_xCo_{1-x}/МУНТ-Ох$ однокомпонентный оксидный катализатор Fe/МУНТ-Ох характеризуется наименьшей активностью в РОВ, которая составляет 1.73 В при плотности тока $+10 \text{ мА/см}^2$. Увеличение содержания Co в образцах $Fe_xCo_{1-x}/МУНТ-Ох$ приводит к увеличению их активности в РОВ вплоть до соотношения Fe:Co=0.4:0.6 или $x=0.4$. Когда доля Co превышала это значение (при $x < 0.4$), РОВ активность постепенно снижалась, достигая 1.65 В для

оксидного катализатора $\text{Co}/\text{МУНТ-Ох}$. Начиная с катализатора, содержащего только железо ($x = 1$), РВК активность возрастала при уменьшении x с 1.0 до 0.5, после чего наблюдалась обратная тенденция. Увеличение доли Co в составе катализатора выше 0.6 ($x < 0.4$) привело к возрастанию бифункционального параметра в результате роста перенапряжений для обеих реакций.

Для оксидных образцов $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{МУНТ-Ох}$ с $x > 0.5$, различия в значениях бифункционального параметра увеличивались сильнее с ростом концентрации Fe по сравнению с образцами, обогащенными Co (Таблица 4.2). Как обсуждалось выше, образцы, обогащенные железом, характеризовались как большим размером частиц, так и более высокой степенью агломерации частиц на поверхности МУНТ-Ох. Эти факторы приводят к уменьшению числа активных центров, что ведет к наблюдаемому снижению бифункциональной активности. Кроме того, на электрокаталитическую активность также влияет изменение фазового состава оксидных частиц при различных соотношениях $\text{Fe}:\text{Co}$, так, при $x = 0.7$ и выше преобладают частицы, содержащие фазу Fe_3O_4 . Рост значения бифункционального показателя для этих образцов в большей степени обусловлен снижением активности в РОВ. Активность РВК снижается незначительно. Известно, что FeO_x -содержащие материалы обычно имеют более низкую активность в РОВ по сравнению с материалами на основе CoO_x , независимо от размера частиц и природы носителя [172; 201].

Ранее сообщалось, что РОВ активность уменьшается в порядке $\text{NiO}_x > \text{CoO}_x > \text{FeO}_x > \text{MnO}_x$ [124; 202], что определяется прочностью связи переходного металла и OH^- группы. Однако прочность связи M-O , а также доступность активных центров можно регулировать путем рационального сочетания нескольких переходных металлов [203; 204]. Увеличение активности для образцов смешанных оксидов в РВК и РОВ можно объяснить не только с точки зрения синергетического взаимодействия, но также улучшением проводимости каталитических пленок, особенно в случае образцов с высоким содержанием кобальта [201; 205; 206]. Кроме того, размер частиц также сильно влияет на электрокаталитическую активность катализаторов на основе оксидов переходных металлов. Seo и др. [207] наблюдали влияние размера наночастиц оксида кобальта, нанесенных на углеродные нанотрубки, на их РОВ характеристики. При этом РВК активность оставалась практически неизменной при увеличении размера частиц с 4 до 10 нм.

Исследование селективности в реакции восстановления кислорода для различных оксидных $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{МУНТ-Ох}$ катализаторов, проводили с помощью вращающегося дискового электрода с кольцом (ВДЭК) при скорости изменения потенциала 5 мВ/с и скорости вращения электрода 1600 об/мин. Из представленных на Рисунке 4.5 (б) данных видно, что наименьший выход пероксида водорода характерен для смешанных оксидных образцов $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{МУНТ-Ох}$.

Введение Fe в количестве 10-30% значительно повышало селективность катализатора по 4-х электронному пути с образованием OH^- в отличие от однокомпонентного оксидного катализатора Co/МУНТ-Ох. Наименьший выход пероксида водорода (менее 10%) был получен на катализаторе $\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}$ /МУНТ-Ох. Дальнейшее увеличение содержания железа выше соотношения Fe:Co=3:7 привело к более интенсивному образованию пероксида водорода. Для оксидных образцов $\text{Fe}_{0.4}\text{Co}_{0.6}$ и $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ /МУНТ-Ох выход H_2O_2 составляет 15-17%. Катализаторы с высоким содержанием железа ($\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}$ и $\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}$ /МУНТ-Ох), а также однокомпонентный оксидный катализатор Fe/МУНТ-Ох продемонстрировали меньшую селективность в отношении 4-х электронного восстановления кислорода с образованием OH^- . В ряде работ было показано, что на однокомпонентных Fe-содержащих оксидных катализаторах, нанесенных на углеродные носители, выход пероксида водорода выше, по сравнению с Co-содержащими образцами. Кроме того, показано, что $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ может быть эффективным катализатором образования пероксида водорода [208]. Однако модификация углеродных носителей азотом значительно улучшает селективность РВК однокомпонентных оксидных Fe- и Co-содержащих катализаторов по пути переноса 4-х электронов с образованием OH^- [124; 209]. В нашем случае оксидные образцы $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ на основе МУНТ-Ох, не модифицированных азотом, показали высокую селективность 4-х электронного РВК, что можно объяснить синергетическим эффектом между Fe и Co, а также оптимальным распределением активных центров в структуре МУНТ. Кроме того, известно, что окисленные УНТ также могут проявлять активность в РВК за счет присутствия кислородсодержащих функциональных групп, в частности, хинонных групп [210]. Однако чаще всего окисленные углеродные нанотрубки более избирательно катализируют РВК по 2-х электронному пути с образованием пероксида водорода.

Таким образом, модификация углеродных нанотрубок оксидами переходных металлов способствует увеличению селективности РВК по пути 4-х электронного восстановления кислорода до OH^- .

4.1.3 Бифункциональная стабильность оксидных образцов $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ /МУНТ-Ох

Исследование долговременной бифункциональной стабильности в условиях приближенных к режиму работы Zn-воздушных батарей проводили по протоколу 4 на примере оксидного образца $\text{Fe}_{0.4}\text{Co}_{0.6}$ /МУНТ-Ох, характеризующегося лучшей бифункциональной активностью (Таблица 4.2) [193]. Для этого порошок катализатора наносили на газодиффузионный электрод методом напыления, а далее гальваностатически заряжали и разряжали при $\pm 15 \text{ mA/cm}^2$ в ячейке с 3 электродами в 6 М растворе КОН. Потенциалы РОВ и РВК, измеренные при плотности тока $+15 \text{ mA/cm}^2$ и -15 mA/cm^2 , соответственно, в зависимости от количества циклов заряда-разряда, представлены на Рисунке 4.6 (а).

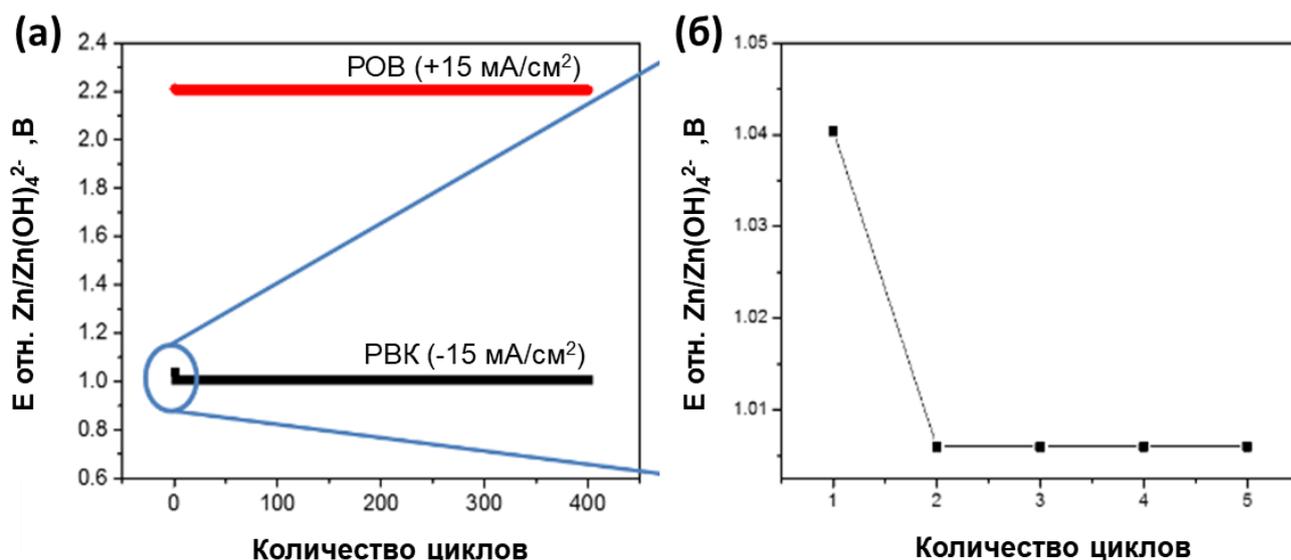


Рисунок 4.6 –Бифункциональная стабильность оксидного образца $\text{Fe}_{0.4}\text{Co}_{0.6}/\text{МУНТ-Ох}$: (а) – определенная с помощью протокола 4, состоящего из попеременного приложения плотности тока $+15 \text{ мА/см}^2$ (РОВ) и -15 мА/см^2 (РВК) с интервалами 10 минут. Протокол повторяли в течение 400 чередующихся циклов поляризации РВК и РОВ (67 часов) в 6 М растворе КОН, насыщенном кислородом на протяжении всего измерения; (б) – зависимость изменения РВК потенциала в ходе 1-5 циклов переключения режимов с РОВ на РВК

В результате проведенного исследования, РОВ потенциал оставался неизменным после 400 циклов заряда/разряда, в то время как потенциал РВК уменьшался незначительно, на 0.04 В от первого ко второму циклу (Рисунок 4.6 (б)), что свидетельствует о снижении РВК активности катализатора после воздействия на него условий анодного РОВ. Однако после первого цикла заряда/разряда потенциалы РВК и РОВ оставались постоянными до конца теста на стабильность, что позволяет сделать вывод о том, что $\text{Fe}_{0.4}\text{Co}_{0.6}/\text{МУНТ-Ох}$ сохраняет свою активность при многократном переключении режимов с РОВ на РВК и обратно. Эти результаты подтверждают высокую бифункциональную стабильность оксидного $\text{Fe}_{0.4}\text{Co}_{0.6}/\text{МУНТ-Ох}$ электрокатализатора в течение 400 чередующихся циклов поляризации РВК и РОВ (67 часов) при плотности тока $\pm 15 \text{ мА/см}^2$ в высококонцентрированном щелочном электролите. По-видимому, высокая каталитическая стабильность может быть связана с локализацией большинства оксидных FeCo наночастиц ($\geq 76\%$) внутри каналов МУНТ (Рисунок 4.1 (в)), стенки которых защищают частицы от быстрого растворения в ходе циклических испытаний. Этот вывод подтверждается предыдущими исследованиями, в которых оксидные наночастицы Co-Mn шпинели, частично внедренные в МУНТ, продемонстрировали исключительную стабильность в качестве бифункциональных катализаторов РВК/РОВ, что было связано с инкапсуляцией оксидных частиц внутри МУНТ [211].

Таким образом, для оксидных образцов $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{МУНТ-Ох}$ с варьируемым отношением $\text{Fe}:\text{Co}$ была продемонстрирована четкая зависимость бифункциональной активности от состава катализатора. Кроме того, размер и локализация оксидных наночастиц как внутри, так и на поверхности МУНТ варьировались в зависимости от соотношения $\text{Fe}:\text{Co}$, что оказывало влияние на электрокаталитические свойства образцов. Наименьшая разница потенциалов $E_{\text{РОВ}}$ и $E_{\text{РВК}}$ характерна для оксидных образцов $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{МУНТ-Ох}$ с соотношением $\text{Fe}:\text{Co}$, близким к 1. Более того, эти образцы также продемонстрировали высокую селективность восстановления кислорода до OH^- во время РВК, а также долговременную циклическую стабильность при $\pm 15 \text{ мА/см}^2$ в 6 М КОН. Это делает оксидные катализаторы $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{МУНТ-Ох}$ перспективными для обратимых кислородных электродов с потенциалом применения в металл-воздушных батареях. Улучшенная бифункциональная активность оксидных $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{МУНТ-Ох}$ катализаторов может быть связана с синергетическим эффектом, возникающим от объединения железа и кобальта в единую оксидную систему, приводящим к включению различных активных центров, а также с проводимостью пленки и доступностью активных центров в двухкомпонентных оксидных FeCo системах.

4.2 Композитные материалы на основе оксидных $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ наночастиц и МУНТ, модифицированных кислород- и азотсодержащими функциональными группами

4.2.1 Структурные характеристики оксидных образцов $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}/\text{N-МУНТ-Ох}$

Как было показано выше, для оксидных образцов $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{МУНТ-Ох}$ в зависимости от соотношения $\text{Fe}:\text{Co}$ наблюдалась четкая тенденция изменения бифункциональной активности, согласно которой образцы с соотношением $\text{Fe}:\text{Co}$, близким к 1, продемонстрировали наибольшую активность РВК/РОВ, а также более высокую селективность в ходе РВК. С целью поиска дальнейшего увеличения бифункциональной активности и селективности образцов $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{МУНТ-Ох}$ в аналогичных условиях была получена серия оксидных FeCo катализаторов на основе окисленных и азотированных МУНТ, с варьируемым содержанием азота в составе носителя ($\text{N}(x\%)\text{-МУНТ-Ох}$) и фиксированным соотношением $\text{FeCo} = 1:1$ в оксидных наночастицах и общим содержанием металлов – 13.5 масс.% [212]. Содержание и соотношение металлов в оксидных образцах $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}/\text{N}(\%)\text{-МУНТ-Ох}$ контролировали с помощью метода РФЛА. Полученные результаты представлены в таблице П2 приложения 2 и хорошо согласуются с расчетными данными.

Исследование фазового состава и значений ОКР оксидных частиц в составе образцов $\text{FeCo}/\text{N}(x\%)\text{-МУНТ-Ох}$ в зависимости от содержания азота в МУНТ было проведено методом РФА (Рисунок 4.7).

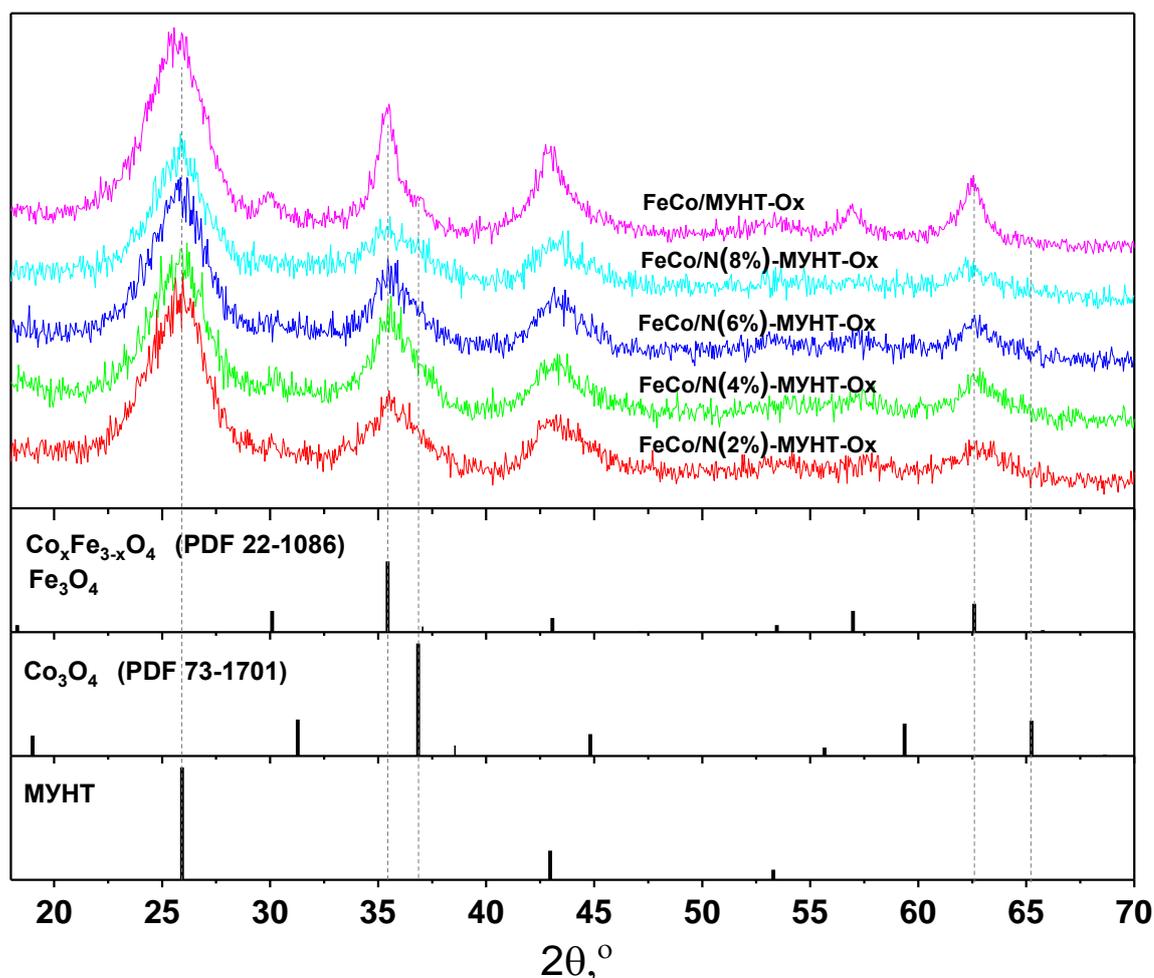


Рисунок 4.7 – Рентгенограммы оксидных $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ образцов, нанесенных на N-МУНТ-Ox, полученных при различном содержании NH_3 (0–8 об.%) в реакционной смеси

Рефлексы, характерные для МУНТ, расположены при $2\theta = 25.9, 42.9$ и 53.3° и присутствуют во всех образцах. Рефлексы при $2\theta = 35.5$ и 62.5° также наблюдаются для всех образцов и соответствуют фазам Fe_3O_4 , $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$. Асимметричная форма данных пиков свидетельствует об образовании дефектной оксидной FeCo шпинели ($\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$) с кубической структурой (Fd-3m), образованной за счет частичного замещения железа кобальтом. Рефлекс (311), расположенный при $2\theta = 35.5^\circ$, был выбран для всех образцов для оценки ОКР частиц благодаря его высокому отношению сигнал/шум. Как было показано выше, рефлекс (311) для образца $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}/\text{МУНТ-Ox}$ может быть разложен на две составляющие, соответствующие двум ансамблям оксидных FeCo частиц, имеющих разные размеры. Два ансамбля соответствуют оксидным частицам, расположенным внутри каналов и на поверхности МУНТ. При этом размеры кристаллитов, соответствующие этим частицам, составляли около 3 и 10 нм, соответственно. В случае оксидных образцов FeCo/N(x%)-МУНТ-Ox рефлекс (311) может быть разложен только на одну составляющую, что соответствует одному ансамблю частиц,

независимо от их расположения в структуре МУНТ. Размер оксидных частиц для всех образцов серии FeCo/N(x%)-МУНТ-Ох составляет 3 нм.

Анализ изображений ПЭМ образцов FeCo/МУНТ-Ох и FeCo/N(6%)-МУНТ-Ох позволяет увидеть, что изменение условий функциональной обработки МУНТ приводит к различному закреплению оксидных наночастиц в их структуре (Рисунок 4.8). Так, при использовании МУНТ-Ох в качестве носителя, закрепление оксидных FeCo наночастиц происходит как внутри каналов, так и на их поверхности. При этом количество наночастиц, расположенных во внутренних каналах, в 2 раза превышает содержание частиц на поверхности. Кроме того, средний размер частиц, расположенных во внутренних каналах МУНТ-Ох, в два раза ниже (4.6 нм), чем размер частиц на поверхности (10.5 нм). Полученный результат находится в хорошем согласии с данными РФА (Рисунок 4.7). В случае образца FeCo/N(6%)-МУНТ-Ох соотношение между оксидными FeCo частицами, расположенными внутри и снаружи N(6%)-МУНТ-Ох, составляет 4:1, однако независимо от их закрепления наблюдается близкий размер частиц (~ 4 нм).

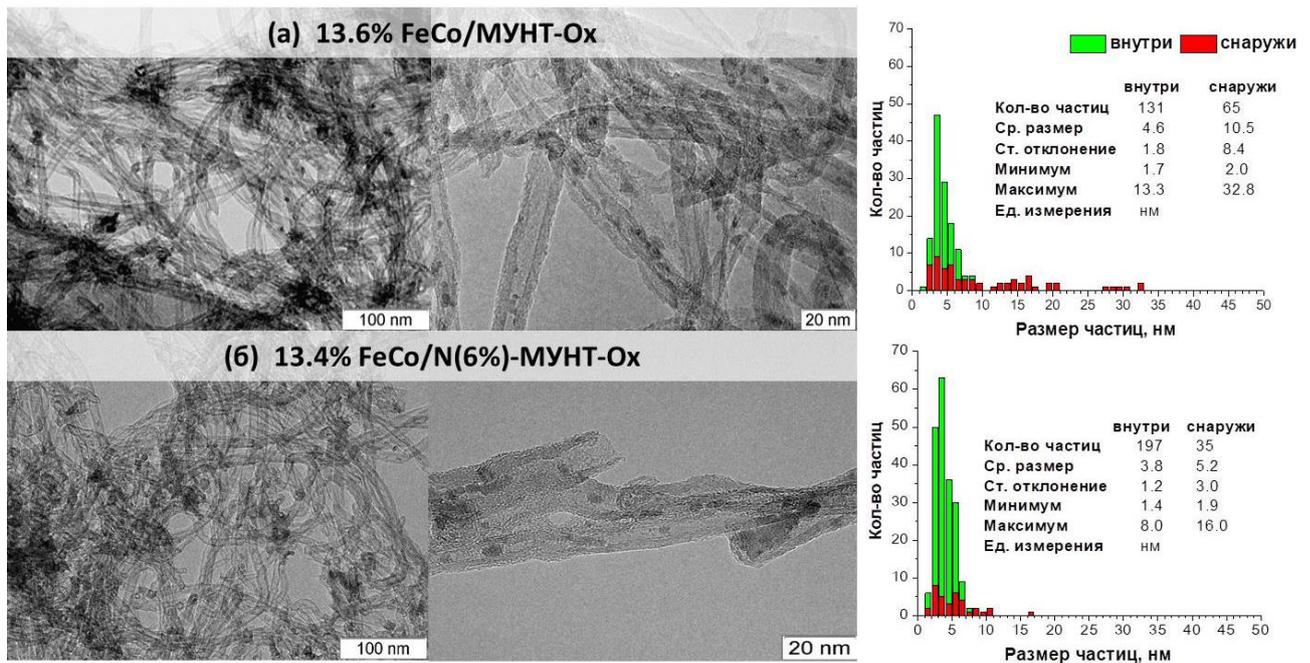


Рисунок 4.8 – Изображения ПЭМ и распределения оксидных FeCo частиц по размерам для образцов: (а) – Fe_{0.5}Co_{0.5}/МУНТ-Ох и (б) – Fe_{0.5}Co_{0.5}/N(6%)-МУНТ-Ох

Таким образом, модификация МУНТ атомами азота в процессе синтеза приводит к появлению дефектов их структуры, а дополнительная окислительная обработка придает гидрофильные свойства поверхности N-МУНТ, что в совокупности способствует увеличению дисперсности оксидных FeCo частиц.

4.2.2. Электрокаталитические свойства оксидных образцов $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}/\text{N}(\%)$ -МУНТ-Ох в РВК и РОВ

Исследование электрокаталитической активности образцов $\text{N}(\%)$ -МУНТ до и после окислительной было проведено с целью выявления влияния окислительной функционализации на каталитические свойства углеродных нанотрубок в зависимости от содержания азота в их структуре [212]. ЛВА, записанные в областях потенциалов РВК и РОВ, полученные для образцов $\text{N}(x\%)$ -МУНТ до окислительной обработки, представлены на Рисунке 4.9 (а).

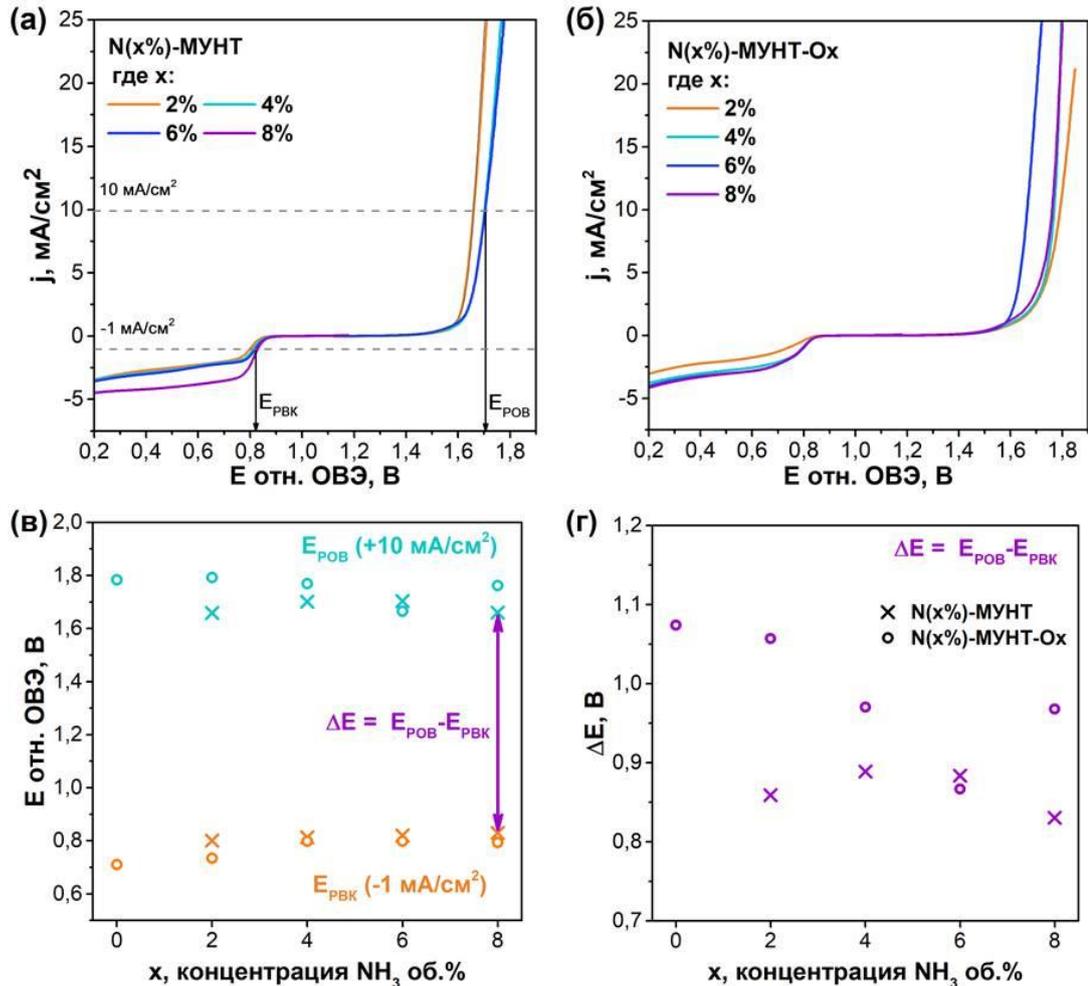


Рисунок 4.9 – ЛВА для образцов (а) – N-МУНТ и (б) – N-МУНТ-Ох, охватывающие потенциальные области РВК и РОВ. Измерения проводились в 0.1 М растворе КОН, насыщенном кислородом, при скорости изменения потенциала 5 мВ/с и скорости вращения электрода 1600 об/мин; (в) – потенциалы $E_{\text{РВК}}$ и $E_{\text{РОВ}}$, при которых достигались плотности тока -1 и $+10 \text{ mA/cm}^2$, соответственно, и (г) – значения бифункционального параметра ΔE в зависимости от концентрации NH_3 , использованной во время синтеза образцов N-МУНТ

Показано, что более высокое содержание азота в N-МУНТ приводит к более низким перенапряжениям в РВК, что также хорошо согласуется с литературными данными для углеродных наноматериалов, модифицированных азотом [56; 213; 214]. В дополнение к этому

образец, полученный в присутствии 8 об.% NH_3 , показал более высокий диффузионный ток по сравнению с N(2-6%)-МУНТ образцами, что предположительно говорит о том, что большее содержание азота приводит к более благоприятному преобразованию O_2 до OH^- (4-х электронный путь). В случае РОВ наблюдаемые тенденции активности были другими, чем для РВК. Так, для образцов N(4 и 6%)-МУНТ наблюдалось большее перенапряжение, чем для образцов N(2 и 8%)-МУНТ.

Вольтамперограммы с линейной разверткой потенциала, записанные для образцов N(x%)-МУНТ после окислительной обработки в концентрированном растворе азотной кислоты, показаны на Рисунке 4.9 (б). Для оценки влияния типа функционализации МУНТ на их электрокаталитические свойства на Рисунках 4.9 (в и г) представлены сравнительные зависимости изменения потенциалов $E_{\text{РВК}}$ и $E_{\text{РОВ}}$, а также бифункционального параметра ($\Delta E(\text{В}) = E_{\text{РОВ}} - E_{\text{РВК}}$) от состава образцов N(%) -МУНТ и N(%) -МУНТ-Ох. Параметры активности, полученные для всех исследованных образцов N(x%)-МУНТ и N(x%)-МУНТ-Ох, приведены в Таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Параметры активности образцов N(%) -МУНТ и N(x%) -МУНТ-Ох, полученные из данных ЛВА. Представлены средние значения, записанные в ходе 4-х независимых экспериментов

№ п/п	Образец	$E_{\text{РВК}}$ отн. ОВЭ при -1 мА/см^2 , В	$E_{\text{РОВ}}$ отн. ОВЭ при $+10 \text{ мА/см}^2$, В	ΔE , В
1	N(2%)-МУНТ	0.80	1.66	0.86
2	N(4%)-МУНТ	0.81	1.70	0.89
3	N(6%)-МУНТ	0.82	1.70	0.88
4	N(8%)-МУНТ	0.83	1.66	0.83
5	N(2%)-МУНТ-Ох	0.73	1.79	1.06
6	N(4%)-МУНТ-Ох	0.80	1.77	0.97
7	N(6%)-МУНТ-Ох	0.80	1.66	0.86
8	N(8%)-МУНТ-Ох	0.79	1.76	0.97
9	МУНТ-Ох	0.71	1.78	1.07

Для образцов N(2-8%)-МУНТ-Ох наблюдается снижение активности в РВК по сравнению с N(2-8%)-МУНТ до окислительной обработки (Рисунок 4.9 (в)). Так, наименьшее изменение $E_{\text{РВК}}$ характерно для N(4%)-МУНТ-Ох и составляет 10 мВ (Таблица 4.3, разница значений $E_{\text{РВК}}$ для образцов 2 и 6). С другой стороны, наибольшее снижение $E_{\text{РВК}}$ наблюдается для образца N(2%)-МУНТ-Ох, которое составляет 70 мВ (Таблица 4.3, разница значений $E_{\text{РВК}}$ для образцов 1 и 5). В то же время до окислительной обработки самое высокое значение

$E_{РВК}=0.83$ В (относительно ОВЭ) наблюдалось для образца N(8%)-МУНТ, однако после кислотной обработки самая высокая РВК активность наблюдалась для образцов N(4%)-МУНТ-Ох и N(6%)-МУНТ-Ох, со значением $E_{РВК} = 0.80$ В (относительно ОВЭ) в обоих случаях. В случае РОВ, большие перенапряжения были зарегистрированы для всех образцов N(%) -МУНТ-Ох, кроме N(6%)-МУНТ-Ох, для которого значение $E_{РОВ}$ составляло 1.66 В (относительно ОВЭ), что на 40 мВ ниже, чем значение $E_{РОВ}$, наблюдавшееся до окисления (Таблица 4.3, разница значений $E_{РОВ}$ для образцов 3 и 7). Наибольшую бифункциональную активность РВК/РОВ также продемонстрировал образец N(6%)-МУНТ-Ох, для которого значение $\Delta E = 0.86$ В. Кроме того, для N(6%)-МУНТ-Ох значения ΔE ниже на 20 мВ по сравнению с тем же образцом до окислительной обработки (Таблица 4.3, разница значений ΔE для образцов 3 и 7). Таким образом, наблюдаемые различия в электрокаталитических свойствах образцов N(2-8%)-МУНТ и N(2-8%)-МУНТ-Ох позволяют сделать вывод, что как степень модификации азотом, так и последующая окислительная функционализация существенно влияют на каталитические свойства МУНТ.

Тем не менее, важно отметить, что функционализация МУНТ кислород- и азотсодержащими группами имеет разные задачи. В первом случае – это создание дефектов (участков закрепления), которые необходимы для фиксации оксидных наночастиц на более поздней стадии синтеза, тогда как модификация азотом, как ожидается, повысит активность и селективность РВК. Последнее предположение подтверждается сравнением РВК активности образцов N-МУНТ и N-МУНТ-Ох, с активностью МУНТ-Ох, которая заметно ниже и составляет 0.71 В (Таблица 4.3).

Вольтамперограммы с линейной разверткой для FeCo/N(2-8%)-МУНТ-Ох образцов, записанные в областях потенциалов РВК и РОВ, а также соответствующие параметры активности $E_{РВК}$, $E_{РОВ}$ и ΔE показаны на Рисунке 4.10 (а-в) и в Таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Параметры активности оксидных FeCo/МУНТ-Ох и FeCo/N(x%)-МУНТ-Ох образцов, полученные из данных ЛВА. Представлены средние значения, записанные в ходе 4-х независимых экспериментов

№ п/п	Образец	$E_{РВК}$ отн. ОВЭ при -1 мА/см ² , В	$E_{РОВ}$ отн. ОВЭ при $+10$ мА/см ² , В	ΔE , В
1	FeCo/МУНТ-Ох	0.79	1.63	0.84
2	FeCo/N(2%)-МУНТ-Ох	0.81	1.62	0.81
3	FeCo/N(4%)-МУНТ-Ох	0.84	1.62	0.78
4	FeCo/N(6%)-МУНТ-Ох	0.84	1.61	0.77
5	FeCo/N(8%)-МУНТ-Ох	0.83	1.61	0.78

Показано, что значение $E_{\text{РОВ}}$ уменьшалось по мере увеличения содержания азота, начиная со значения 1.63 В относительно ОВЭ для оксидного образца FeCo/МУНТ-Ох до 1.61 В относительно ОВЭ для FeCo/N(8%)-МУНТ-Ох (Рисунок 4.10 (б), Таблица 4.4, образец 1 и 5). Однако в случае РВК потенциал повышался в ряду начиная от образца FeCo/МУНТ-Ох с $E_{\text{РВК}}=0.79$ В до 0.84 В относительно ОВЭ для FeCo/N(4%)-МУНТ-Ох и FeCo/N(6%)-МУНТ-Ох. В то же время для образца FeCo/N(8%)-МУНТ-Ох потенциал незначительно снизился с изменением $E_{\text{РВК}}$ на 10 мВ (Таблица 4.4, образец 5).

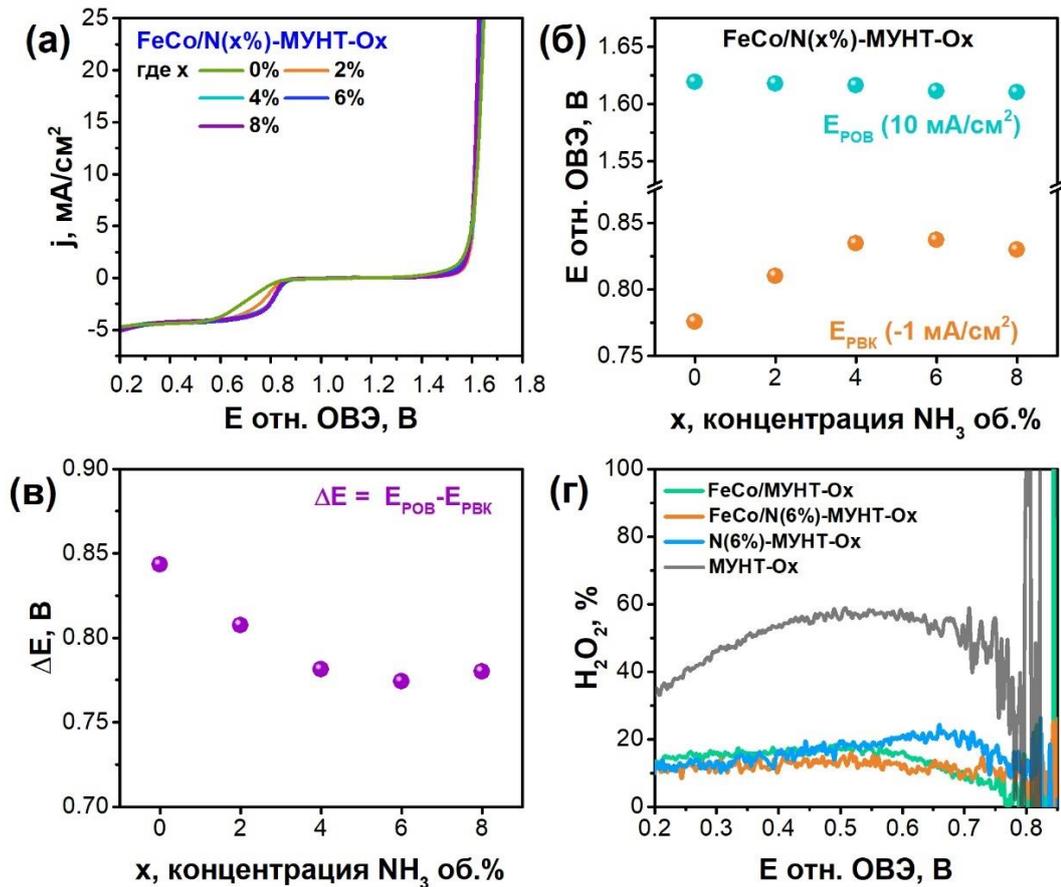


Рисунок 4.10 – Электрокаталитические характеристики образцов FeCo/N(2-8%)-МУНТ-Ох:

(а) – ЛВА, охватывающие потенциальные области РВК и РОВ, зарегистрированные в насыщенном кислороде 0.1 М растворе КОН при скорости изменения потенциала 5 мВ/с и скорости вращения электрода 1600 об/мин. Параметры активности (б) – $E_{\text{РВК}}$, $E_{\text{РОВ}}$ и (в) – ΔE в зависимости от концентрации NH_3 , используемой во время синтеза N-МУНТ; (г) – выход H_2O_2 , рассчитанный из экспериментальные кривых, полученных с ВДЭК

Интересно отметить, что наблюдаемые токи, ограниченные диффузией, были одинаковыми для всех образцов, независимо от содержания азота и, кроме того, были больше, чем для образцов N-МУНТ-Ох до модификации оксидными FeCo наночастицами. Это, во-первых, свидетельствует о том, что оксидные образцы FeCo/N-МУНТ-Ох демонстрируют более избирательное восстановление кислорода до OH^- по пути переноса четырех электронов, чем сам

носитель. Во-вторых, селективность РВК определяется каталитическими центрами на оксидных FeCo наночастицах, и на нее существенно не влияет наличие менее селективных N-C связей. Чтобы подтвердить это предположение, образование пероксида водорода в ходе РВК контролировали с помощью ВДЭК вольтамперометрии. Рассчитанные выходы пероксида водорода (H_2O_2 , %) показаны на Рисунке 4.10 (г). Анализ полученных результатов позволяет увидеть, что для FeCo/МУНТ-Ох и FeCo/N(6%)-МУНТ-Ох образцов характерны близкие значения выхода H_2O_2 ,% (15 и 12%, соответственно). Основное отличие заключается только в начале образования пероксида водорода, что хорошо коррелирует с наблюдаемыми перенапряжениями РВК в тестах активности (Рисунок 4.10 (а)). С другой стороны, выход пероксида водорода для образцов МУНТ-Ох и N-МУНТ-Ох до модификации оксидными FeCo наночастицами значительно выше и составляет 50% и 20%, соответственно (Рисунок 4.10 (г)).

Таким образом, модификация структуры МУНТ атомами азота способствует увеличению селективности реакции восстановления кислорода до OH^- (4-х электронный путь) для образцов N-МУНТ-Ох по сравнению с МУНТ-Ох. Вместе с тем введение оксидных FeCo частиц оказывает большее влияние на селективность этих материалов. Это четко видно в области потенциалов между 0.6 и 0.8 В относительно ОВЭ (Рисунок 4.10 (г)). В то время как перенапряжения РВК, наблюдаемые на ЛВА для оксидных образцов FeCo/N(%)-МУНТ-Ох (Рисунок 4.10 (а)), имели зависимости от содержания азота в МУНТ, выходы пероксида водорода, наблюдаемые в той же кинетической области для этих образцов имели близкие значения (Рисунок 4.10 (г)). Можно предположить, что наблюдаемое снижение перенапряжений РВК и РОВ коррелирует с увеличением содержания азота, что связано с ростом электропроводности, о чем ранее сообщалось для различных углеродных материалов, модифицированных небольшим количеством азота, включая углеродные нановолокна [215], восстановленный оксид графена [216] и тонкие пленки аморфного углерода [217]. Образец FeCo/N(6%)-МУНТ-Ох продемонстрировал самую высокую бифункциональную активность в РВК/РОВ среди всех исследованных систем с $\Delta E=0.77$ В, что не только превосходит бифункциональную активность вышеупомянутых катализаторов Fe_xCo_{1-x} /МУНТ-Ох, но и превышает и/или сравнима с высокоактивными бифункциональными катализаторами другого состава [218–220].

4.2.3 Влияние модификации МУНТ атомами азота на бифункциональную стабильность оксидных образцов $Fe_{0.5}Co_{0.5}$ /N-МУНТ-Ох

Сравнительное исследование хронопотенциометрической стабильности проводили по протоколу 1 на примере образцов FeCo/N(6%)-МУНТ-Ох и FeCo/МУНТ-Ох с целью выявления влияния модификации МУНТ атомами азота на стабильность оксидных FeCo наночастиц [212].

Потенциалы, зарегистрированные в различных тестах, показаны на Рисунках 4.11 (а) и (б) для образцов FeCo/N(6%)-МУНТ-Ох и FeCo/МУНТ-Ох, соответственно.

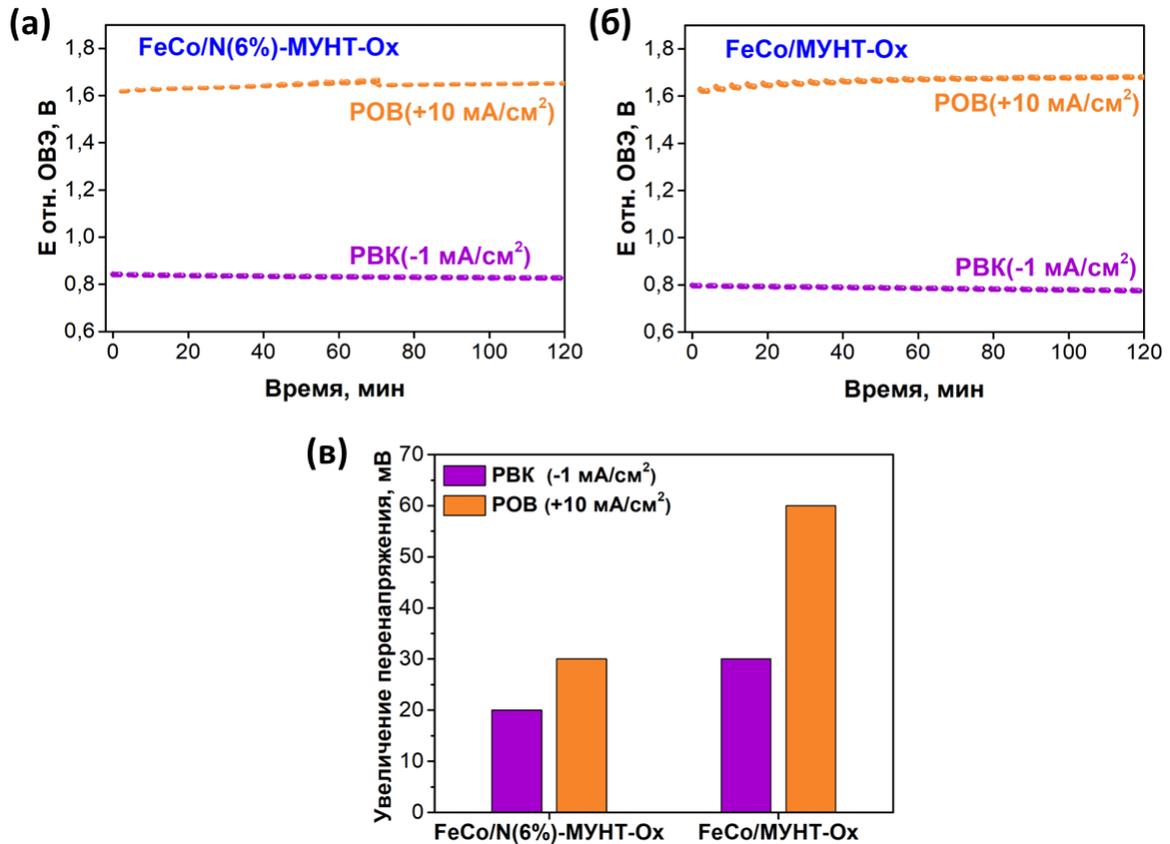


Рисунок 4.11 – Бифункциональная стабильность оксидных образцов:

(а) – FeCo/N(6%)-МУНТ-Ох и (б) – FeCo/МУНТ-Ох, определенная хронопотенциометрически с помощью протокола 1, состоящего из чередования потенциалов либо от -1 до 0 мА/см² (РВК), либо от 0 до +10 мА/см² (РОВ) с интервалом в 2 минуты. Протокол повторяли в течение 120 минут в насыщенном кислороде 0.1 М растворе КОН при скорости вращения электрода 1600 об/мин; (в) – результаты сравнения прироста перенапряжений РВК и РОВ, наблюдаемых для образцов FeCo/N(6%)-МУНТ-Ох и FeCo/МУНТ-Ох, соответствующих абсолютной величине разности потенциалов, измеренной при t = 120 минут и t = 2 минуты хроноамперометрических испытаний

Потенциалы, зарегистрированные в начале проведения тестов стабильности, совпадали с потенциалами, наблюдаемыми в экспериментах вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала. Стабильность катализаторов оценивали по увеличению измеренного потенциала в начале (t=2 минут) и в конце (t=120 минут) каждого теста (Рисунок 4.11 (в), фиолетовый и оранжевый). Повышение перенапряжения было ниже после воздействия условий РВК, чем после условий РОВ, при этом оксидный образец FeCo/N(6%)-МУНТ-Ох показал меньшее увеличение перенапряжения РВК, чем FeCo/МУНТ-Ох, что указывает на его более высокую стабильность. Это может быть объяснено коррозионным характером перекисных соединений,

которые образуются в несколько большем количестве, когда оксидные FeCo наночастицы локализованы в структуре МУНТ-Ох по сравнению с N-МУНТ-Ох. В случае РОВ наибольшую стабильность также показал катализатор FeCo/N(6%)-МУНТ-Ох с увеличением перенапряжения на 30 мВ, тогда как для образца FeCo/МУНТ-Ох наблюдаемое увеличение перенапряжения было больше и составляло 60 мВ. Увеличение перенапряжения РОВ не может быть объяснено только отрывом наночастиц, так как в противном случае потеря частиц также привела бы к существенному увеличению перенапряжения РВК, чего не наблюдалось. Необратимое изменение активных центров и блокировка поверхности катализатора пузырьками газообразного кислорода могут служить факторами, отрицательно влияющими на стабильность катализаторов во время РОВ. Сравнение стабильности оксидных образцов FeCo/N(6%)-МУНТ-Ох и FeCo/МУНТ-Ох в условиях РВК и РОВ позволяет предположить, что использование МУНТ, модифицированных азотом, приводит к повышению стабильности во время РВК и РОВ, что также наблюдалось в предыдущих исследованиях катализаторов РВК на основе благородных металлов [221–223].

Таким образом, в данной части работы предложена эффективная стратегия улучшения бифункциональной активности оксидных катализаторов Fe_{0.5}Co_{0.5}/N-МУНТ-Ох в РВК/РОВ путем регулирования структурных свойств и поверхностного состава МУНТ. Стратегия основана на модификации МУНТ азотом в процессе синтеза в присутствии аммиака и их последующей окислительной обработки в азотной кислоте. Установлено, что увеличение концентрации аммиака в реакционной смеси от 2 до 8 об.% приводит как к увеличению содержания азота в N-МУНТ с 0.2 до 0.9 ат.%, так и к изменению морфологии, структурных и текстурных свойств нанотрубок, и, как следствие, к различиям в их каталитических свойствах в РВК и РОВ. Окислительная обработка привела к изменению состава функциональных поверхностных групп, а также позволила дополнительно контролировать текстурные характеристики и дефектность N-МУНТ, что способствовало созданию дополнительных центров для последующей фиксации наночастиц. Кроме того, окислительная функционализация помогла улучшить дисперсность оксидных FeCo наночастиц за счет придания гидрофильных свойств поверхности N-МУНТ. Выявлено, что оксидные образцы FeCo/N-МУНТ-Ох демонстрируют более селективное восстановление кислорода до OH⁻ по 4-х электронному пути, по сравнению с исходным носителем N-МУНТ-Ох. Образец FeCo/N(6%)-МУНТ-Ох продемонстрировал самую высокую бифункциональную активность РВК/РОВ среди всех исследованных образцов со значением ΔE=0.77 В, что сравнимо с высокоактивными бифункциональными электрокатализаторами, описанными в литературе. Кроме того, этот катализатор показал высокую стабильность во время независимых хронопотенциометрических испытаний РВК (-1 мА/см²) и РОВ (+10 мА/см²), по сравнению с

FeCo/МУНТ-Ох. Показано, что оптимальная модификация структуры МУНТ азотом приводит не только к росту активности, вероятно, вследствие увеличения электропроводности и селективности по 4-х электронному пути, но и к повышению стабильности в условиях процессов РОВ и РВК.

4.3 Композитные материалы на основе одно-, двух- и трехкомпонентных оксидных Fe, Ni, Co наночастиц и МУНТ, модифицированных кислородсодержащими группами

4.3.1 Синтез и структурные характеристики одно-, двух- и трехкомпонентных оксидных образцов FeNiCo/МУНТ-Ох

На примере образцов серии Fe_xCo_{1-x} /МУНТ-Ох было показано, что оптимальное соотношение металлов (Fe:Co около 1:1) позволяет улучшить бифункциональные характеристики катализатора за счет синергетического взаимодействия между двумя металлами, приводящего к включению различных активных центров и увеличению дисперсности оксидных наночастиц. Из литературных данных известно, что аналогичные синергетические эффекты возможны и между другими металлами, например Fe и Ni [224]. В связи с этим в данной части работы для исследования влияния состава катализатора на электрокаталитические свойства полученных материалов была синтезирована серия из 18-ти одно-, двух- и трехкомпонентных образцов на основе оксидных наночастиц, содержащих Fe, Ni и Co в различных соотношениях и окисленных МУНТ (Рисунок 4.12), в условиях, аналогичных синтезу оксидных образцов Fe_xCo_{1-x} /МУНТ-Ох [225].

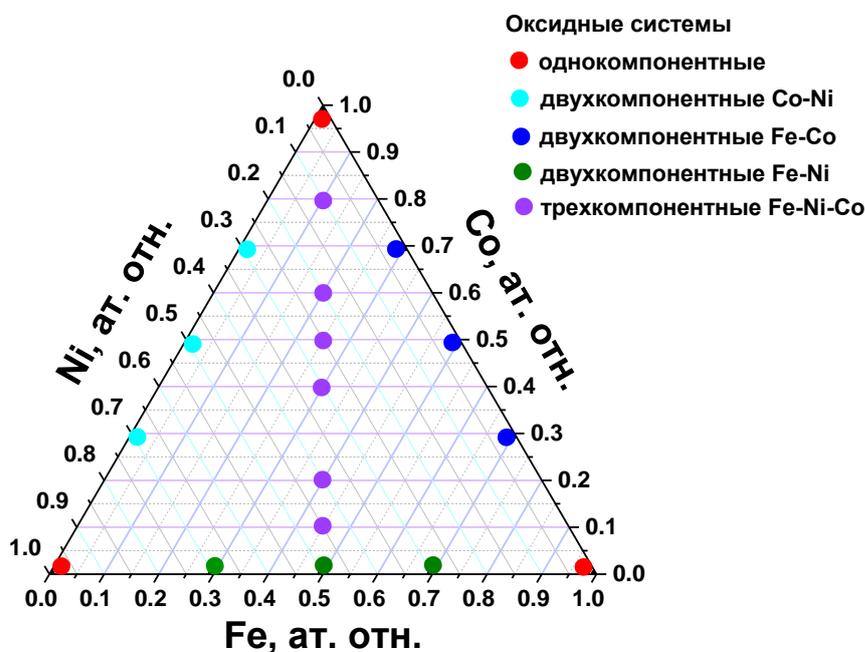


Рисунок 4.12 – Атомное отношение металлов в синтезированных оксидных образцах FeNiCo/МУНТ-Ох. Содержание металлов в образцах отмечено точками, цвет точки соответствует одно-, двух- или трехкомпонентным группам оксидных образцов

Однокомпонентные оксидные образцы были обозначены как $n\%$ М/МУНТ-Ох, где М = Fe, Co или Ni. Приготовленные двух- и трехкомпонентные оксидные образцы обозначали как $n\%$ $Fe_xCo_{1-x}/Fe_xNi_{1-x}/Co_xNi_{1-x}/МУНТ-Ох$ и $n\%$ $Fe_xNi_xCo_{1-2x}/МУНТ-Ох$, где n – общая загрузка металла в масс.%, варьируемая от 13.2 до 14.4 масс. %, а x – доля определенного металла (Fe, Co или Ni) от общего содержания металлов в диапазоне от 0.3 до 0.7 и от 0.1 до 0.45 для двух- и трехкомпонентных образцов, соответственно. Содержание и соотношение металлов во всех образцах контролировали с помощью метода РФЛА (Таблица ПЗ, приложение 2).

Структурные свойства одно-, двух- и трехкомпонентных оксидных образцов Fe, Co и Ni на основе окисленных МУНТ были исследованы с помощью методов ПЭМ, РФА и РФЭС. Распределение оксидных наночастиц различного состава в структуре МУНТ-Ох оценивали с помощью метода ПЭМ. Статистический анализ среднего размера оксидных наночастиц для одно- (Fe, Ni и Co), двух- ($Fe_{0.5}Co_{0.5}$, $Fe_{0.5}Ni_{0.5}$ и $Co_{0.5}Ni_{0.5}$) и трехкомпонентных ($Fe_xNi_xCo_{1-2x}$ (с $x=0.4, 0.25$ и 0.1)) образцов проводили из анализа 10-15 изображений ПЭМ ВР, содержащих 200-400 частиц для каждого образца (Рисунки 4.13-4.15).

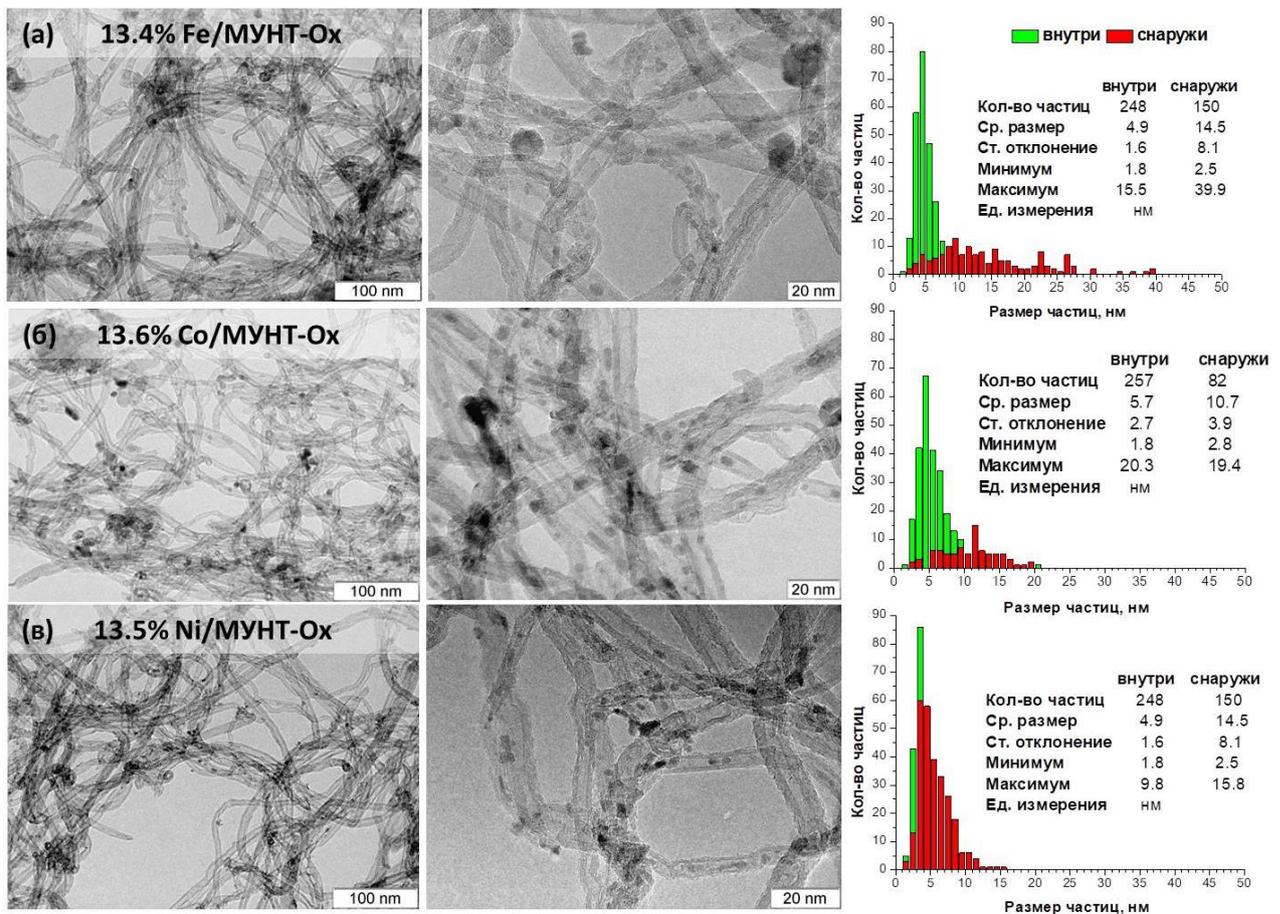


Рисунок 4.13 – Изображения ПЭМ и распределения оксидных частиц по размерам для однокомпонентных образцов: (а) – Fe/МУНТ-Ох, (б) – Co/МУНТ-Ох и (в) – Ni/МУНТ-Ох

Из представленных данных видно, что размеры частиц сильно различаются в зависимости от их расположения в структуре МУНТ (внутренние каналы/поверхность). Так,

средний размер оксидных наночастиц внутри каналов МУНТ-Ох для всех образцов составляет около 4 нм, что определяется шириной канала МУНТ и не зависит от состава оксидных наночастиц. В то же время размер оксидных наночастиц, расположенных на поверхности МУНТ, зависит от состава и соотношения Fe:Ni:Co металлов в образцах. Наибольший размер частиц наблюдался для однокомпонентных оксидных образцов Fe и Co/МУНТ-Ох, 14.5 и 10.7 нм, соответственно (Рисунок 4.13). Вместе с тем для однокомпонентного оксидного образца Ni/МУНТ-Ох характерна наибольшая дисперсность оксидных частиц, а также наименьший размер частиц на поверхности МУНТ (5.6 нм) (Рисунок 4.13 (в)). Как было показано выше, однокомпонентные оксидные Fe, Co и обогащенные железом двухкомпонентные оксидные FeCo образцы демонстрируют большие размеры частиц и более высокую степень агломерации частиц, что особенно видно из сравнения с Ni-содержащими образцами (Рисунок 4.14). Среди всех исследованных двухкомпонентных образцов для оксидного $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ /МУНТ-Ох характерен как наименьший размер частиц, расположенных на поверхности МУНТ-Ох, так и их меньшая доля (23%) (Рисунок 4.14 (в)), а также наиболее узкое распределение частиц по размерам, по сравнению с оксидными образцами $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ и $\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ /МУНТ-Ох.

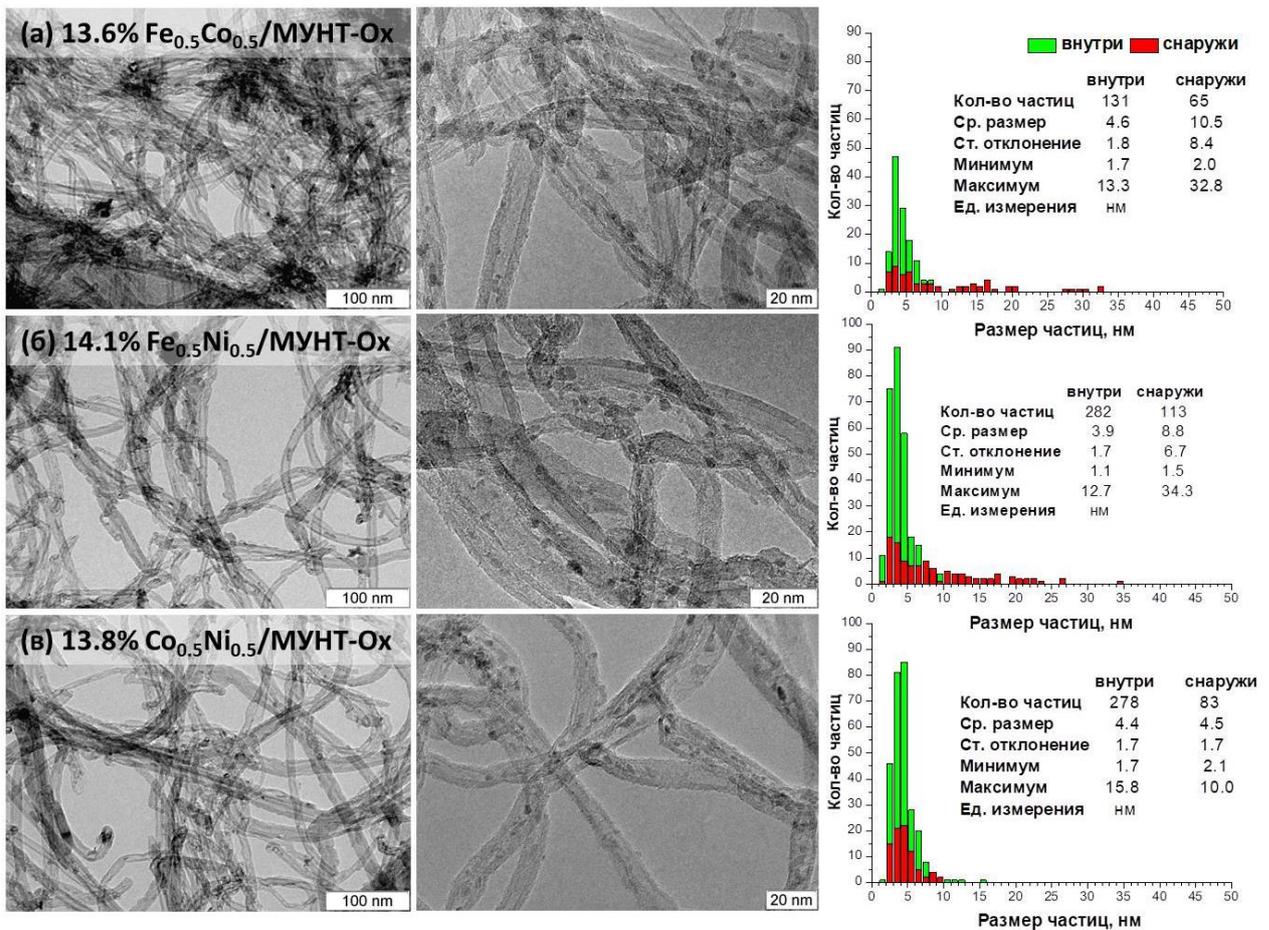


Рисунок 4.14 – Изображения ПЭМ и распределения оксидных частиц по размерам для двухкомпонентных образцов: (а) – $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ /МУНТ-Ох, (б) – $\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ /МУНТ-Ох и (в) – $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ /МУНТ-Ох

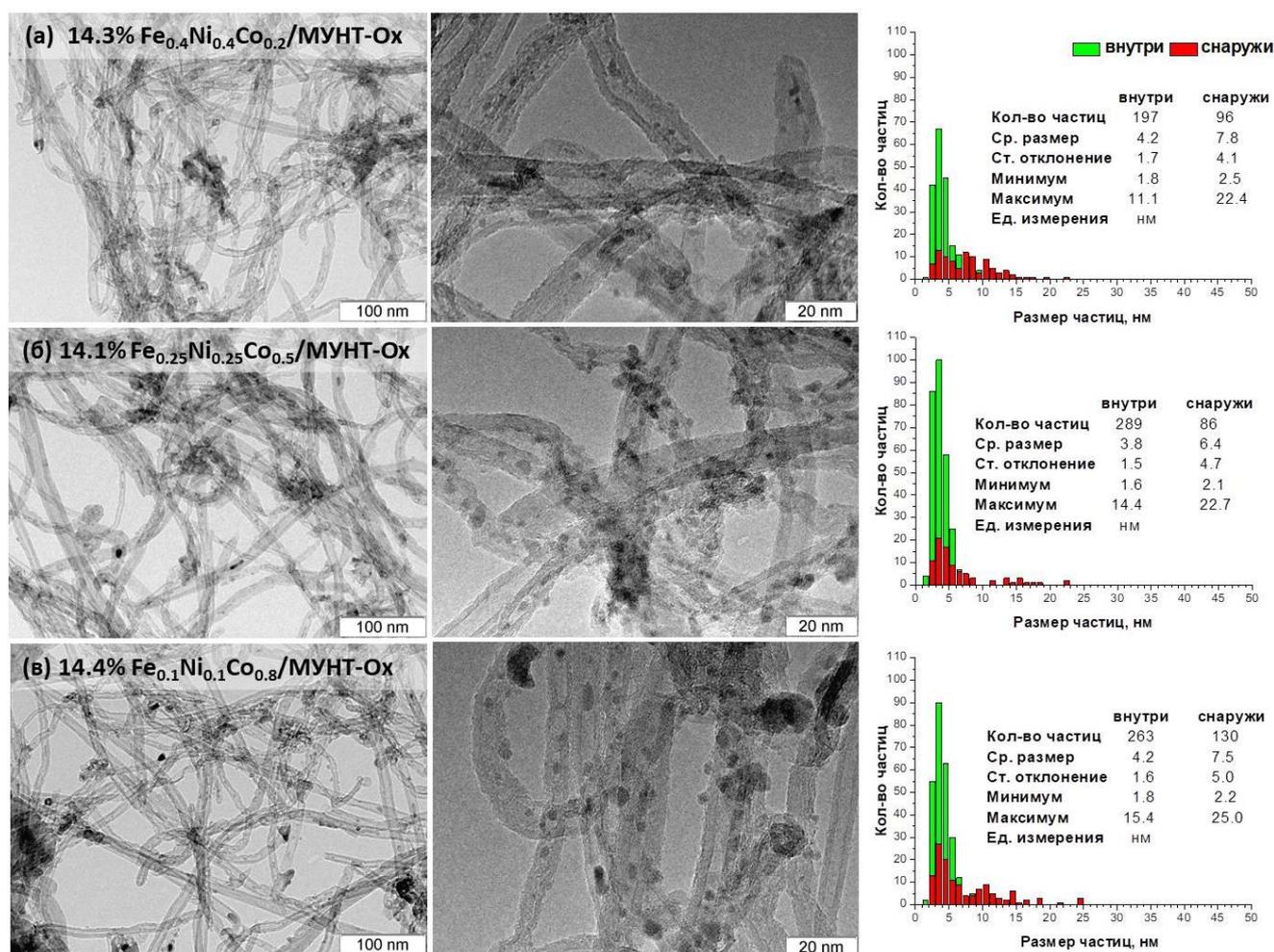


Рисунок 4.15 – Изображения ПЭМ и распределения оксидных частиц по размерам для трехкомпонентных образцов $\text{Fe}_x\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x}$ (где $x=0.4, 0.25$ и 0.1)/МУНТ-Ох

В случае трехкомпонентных оксидных $\text{Fe}_x\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x}$ (где $x=0.4, 0.25$ и 0.1)/МУНТ-Ох образцов с соотношением $\text{Fe}:\text{Ni}=1$ и переменным содержанием Co средний диаметр оксидных наночастиц, расположенных на поверхности МУНТ, составлял около 7 нм при сравнительно узком распределении частиц по размерам (Рисунок 4.15).

Кристаллическую структуру полученных одно-, двух- и трехкомпонентных оксидных образцов исследовали методом рентгенофазового анализа. Анализ РФА данных, полученных для одно- и двухкомпонентных (Рисунок 4.16), а также трехкомпонентных оксидных образцов $\text{Fe}:\text{Ni}:\text{Co}$ /МУНТ-Ох (Рисунок 4.17), позволил выявить изменение кристаллической структуры и размера ОКР образцов в зависимости от их состава и соотношения металлов. Основные результаты анализа РФА данных (фазовый состав и размер ОКР) для одно-, двух- и трехкомпонентных оксидных образцов FeNiCo /МУНТ-Ох представлены в Таблице 4.5. Рефлексы, соответствующие граням шпинели (311), (400) (кубическая $Fd-3m$) и монооксида (111) (кубическая $Fm-3m$), были выбраны для анализа распределения частиц из-за их высокого отношения сигнал/шум. Рефлексы, расположенные при углах $2\theta \sim 25.9, 42.9$ и 53.3°

соответствуют МУНТ. Рефлексы, соответствующие граням (311, 440) оксидов со структурой шпинели Fe_3O_4 , $\text{Co}_y\text{Fe}_{3-y}\text{O}_4$, $\text{Ni}_y\text{Fe}_{3-y}\text{O}_4$, Co_3O_4 и граням (111) оксидов $\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}$; $\text{Fe}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}$ и $\text{Co}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}$, для некоторых образцов $\text{FeNiCo}/\text{МУНТ-Ох}$ были разложены на две составляющие, соответствующие двум ансамблям оксидных $\text{Fe}_x\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x}$ наночастиц разного размера, расположенных внутри каналов и на поверхности МУНТ-Ох. В случае однокомпонентных образцов Fe и $\text{Co}/\text{МУНТ-Ох}$ выявлено присутствие оксидов железа и кобальта со структурой шпинели (Fe_3O_4 и Co_3O_4). Для этих образцов были идентифицированы два различных типа частиц с размерами ОКР 4 и 13 нм, локализованных внутри каналов и на поверхности МУНТ-Ох, соответственно. Для однокомпонентного оксидного Ni-содержащего образца наблюдались структурные особенности, связанные с формированием NiO . Этот образец также характеризовался наличием двух ансамблей частиц с разными размерами ОКР (3 и 8 нм).

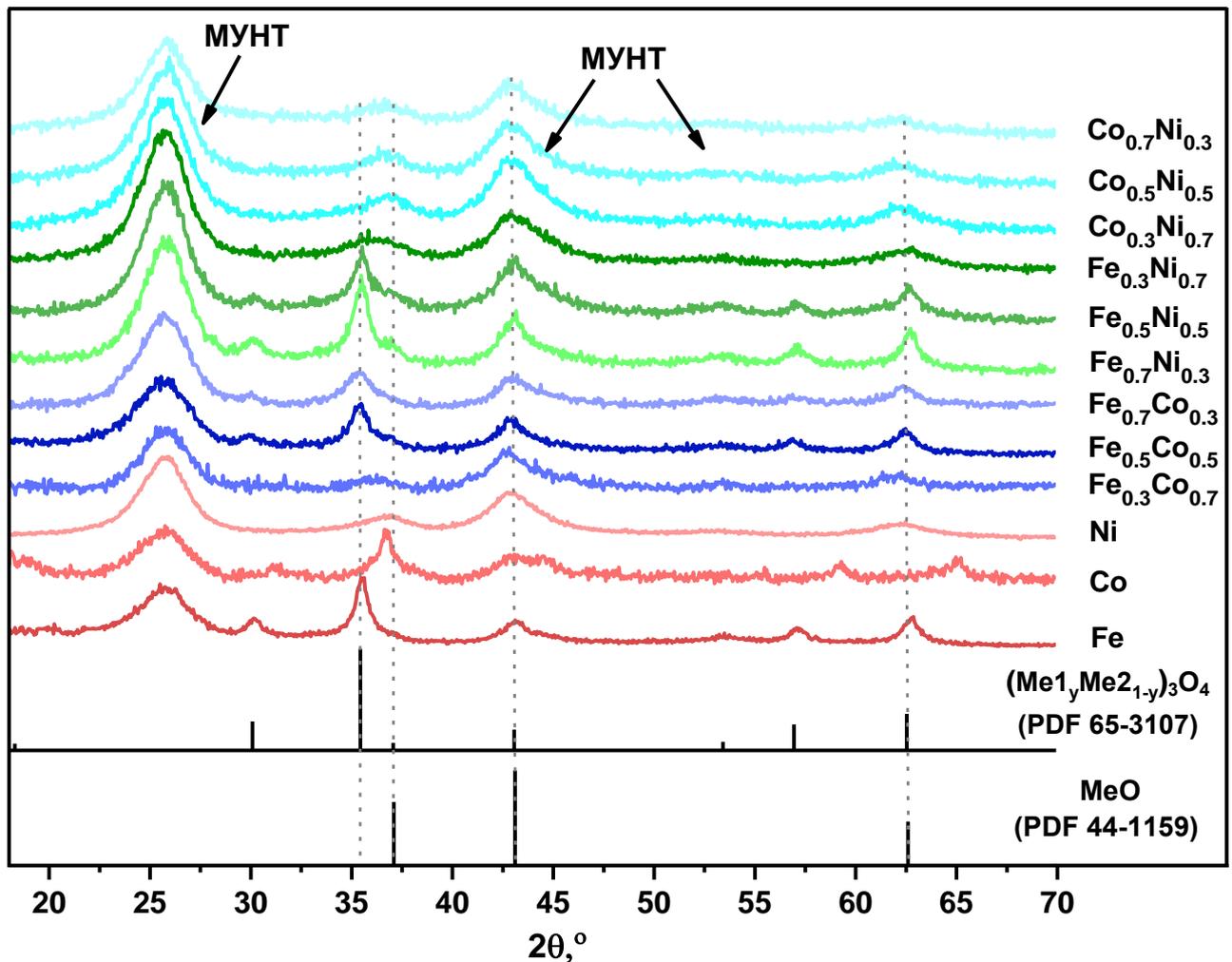


Рисунок 4.16 – Рентгенограммы однокомпонентных оксидных Fe , Co , Ni и двухкомпонентных оксидных образцов $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$, $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$ и $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}/\text{МУНТ-Ох}$

Анализ рентгенограмм двухкомпонентных оксидных FeCo , FeNi и $\text{CoNi}/\text{МУНТ-Ох}$ образцов с различным соотношением металлов показал присутствие монооксидных фаз в случае образцов CoNi серии (Рисунок 4.16). Положение и форма пиков для CoNi образцов, по

сравнению с однокомпонентными оксидными Co и Ni образцами, соответствуют рефлексам, характерным для монооксида состава $\text{Co}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}$, при этом рефлексы, характерные для шпинельной структуры, отсутствуют. Кроме того, для CoNi серии, независимо от соотношения Co:Ni, наблюдается один ансамбль частиц с размером ОКР менее 4 нм. Для других двухкомпонентных оксидных образцов FeCo и FeNi/МУНТ-Ох характерно присутствие как шпинели (кубическая Fd-3m), так и монооксида (кубическая Fm-3m) (Таблица 4.5). Это хорошо видно из анализа пика при углах $2\theta \sim 35\text{--}38^\circ$ (Рисунок 4.16). В форму рефлекса вносят вклад как шпинельные, так и монооксидные фазы.

Таким образом, по форме и смещению рефлекса можно определить наличие в образцах шпинельной и/или монооксидной фаз [226]. Варьируя соотношение Fe в составе FeCo и FeNi образцов, можно регулировать соотношение между шпинельной и монооксидной фазами. Так, в образцах $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ и $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$ /МУНТ-Ох с содержанием железа при $x \geq 0.5$ наблюдается образование частиц преимущественно со структурой шпинели. Для этих образцов характерно два набора частиц, расположенных внутри и на поверхности МУНТ-Ох с размерами ОКР < 5 нм и 10–12 нм, соответственно. При соотношении Fe:Co и Fe:Ni, равном 0.3:0.7, наблюдается образование преимущественно монооксидных частиц с размером ОКР менее 3 нм. Полученные результаты можно интерпретировать как конкуренцию металлов при образовании смешанных шпинельных или монооксидных фаз [227; 228]. Выше на примере серии $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ /МУНТ-Ох образцов было показано, что добавление небольшого количества Fe (около 1%) приводит к формированию монооксида кобальта (CoO, кубическая Fm-3m), тогда как для однокомпонентного Co-содержащего образца наблюдается образование оксида кобальта со структурой шпинели (Co_3O_4 , кубическая Fd-3m).

Аналогично двухкомпонентным оксидным образцам, в трехкомпонентных $\text{Fe}_x\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x}$ системах также наблюдались две фазы: шпинель (кубическая Fd-3m) и монооксид (кубическая Fm-3m) (Рисунок 4.17). Среди возможных фаз, присутствующих в трехкомпонентных оксидных образцах, можно отметить следующие фазы со структурой шпинели – Co_3O_4 , $\text{Co}_y\text{Fe}_{3-y}\text{O}_4$, $\text{Ni}_y\text{Fe}_{3-y}\text{O}_4$ и Fe_3O_4 и фазы монооксида – $\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}$; $\text{Fe}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}$, $\text{Co}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}$, а также индивидуальные монооксиды Fe (FeO), Co (CoO) и Ni (NiO). Кроме того, из данных РФА можно оценить влияние соотношения Fe:Ni:Co в трехкомпонентных оксидных образцах на формирование шпинельных и монооксидных фаз. В образцах $\text{Fe}_x\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x}$ с содержанием Fe при $x < 0.45$ рефлексы, характерные для фаз со структурой шпинели, слабо выражены, а при дальнейшем уменьшении содержания Fe в образцах становятся слабо заметными. При этом наблюдается преобладание рефлексов, соответствующих фазам монооксида, что также согласуется с данными, полученными для двухкомпонентных оксидных Fe-содержащих образцов.

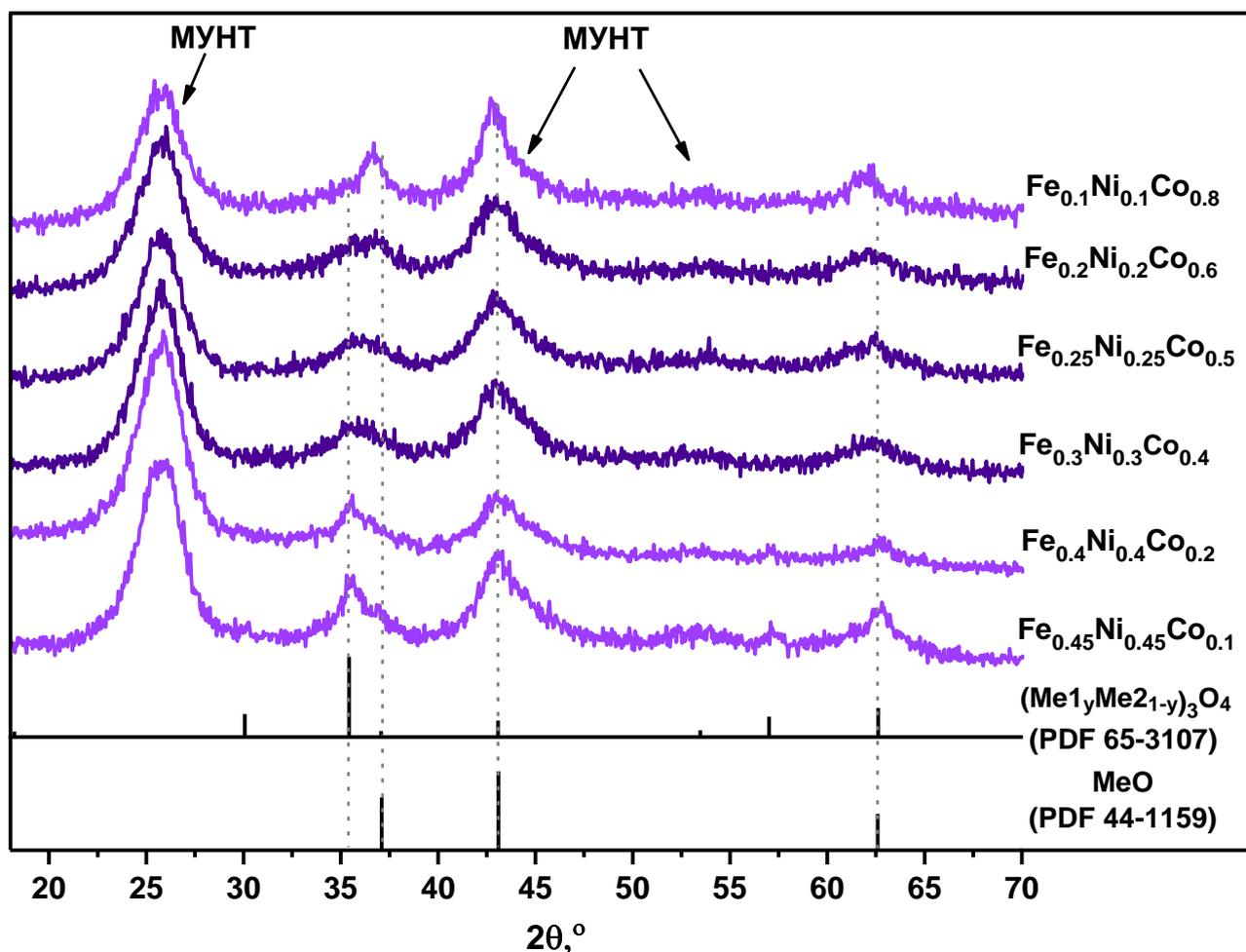


Рисунок 4.17 – Рентгенограммы трехкомпонентных оксидных образцов $Fe_xNi_xCo_{1-2x}/МУНТ-Ox$

В случае оксидных образцов $Fe_xNi_xCo_{1-2x}/МУНТ-Ox$ с содержанием Fe при $x=0.2-0.3$ наблюдаются менее выраженные рефлексы как для шпинельной, так и для монооксидной фаз. Для оксидного образца с долей Fe = 0.1 ($Fe_{0.1}Ni_{0.1}Co_{0.8}/МУНТ-Ox$) заметно снижение вклада от фаз со структурой шпинели и значительное увеличение вклада монооксидных фаз. Для образцов $Fe_xNi_xCo_{1-2x}/МУНТ-Ox$ с $x = 0.2 - 0.3$ наблюдается только один ансамбль оксидных частиц с размером ОКР около 3 нм. В то же время для других трехкомпонентных оксидных образцов были идентифицированы два ансамбля частиц с размером 3 и 8 нм, соответствующих частицам, расположенным внутри каналов и на поверхности МУНТ-Ox.

Таблица – 4.5. Фазовый состав и размер ОКР для одно-, двух- и трехкомпонентных оксидных образцов FeNiCo/МУНТ-Ох, определенные из данных РФА

№	Название образца	Фазовый состав	Размер ОКР частиц в каналах и на поверхности МУНТ, нм
1	Fe/МУНТ-Ох	шпинель Fe ₃ O ₄ (кубическая Fd-3m)	4 и 13
2	Co/МУНТ-Ох	шпинель Co ₃ O ₄ (кубическая Fd-3m)	4 и 13
3	Ni/МУНТ-Ох	NiO (кубическая Fm-3m)	3 и 8
4	Fe _{0.3} Co _{0.7} /МУНТ-Ох	преимущественно монооксиды CoO/Fe _y Co _{1-y} O (кубическая Fm-3m)	< 3
5	Fe _{0.5} Co _{0.5} /МУНТ-Ох	преимущественно шпинели Fe ₃ O ₄ /Co _y Fe _{3-y} O ₄ /Co ₃ O ₄ (кубическая Fd-3m)	< 5 и 10-12
6	Fe _{0.7} Co _{0.3} /МУНТ-Ох		< 5 и 10-12
7	Fe _{0.3} Ni _{0.7} /МУНТ-Ох	преимущественно монооксид NiO (кубическая Fm-3m)	< 3
8	Fe _{0.5} Ni _{0.5} /МУНТ-Ох	преимущественно шпинели Fe ₃ O ₄ /Ni _y Fe _{3-y} O ₄ (кубическая Fd-3m)	< 5 и 10-12
9	Fe _{0.7} Ni _{0.3} /МУНТ-Ох		< 5 и 10-12
10	Co _{0.3} Ni _{0.7} /МУНТ-Ох	монооксид Co _y Ni _{1-y} O (кубическая Fm-3m)	4
11	Co _{0.5} Ni _{0.5} /МУНТ-Ох		4
12	Co _{0.7} Ni _{0.3} /МУНТ-Ох		4
13	Fe _{0.1} Ni _{0.1} Co _{0.8} /МУНТ-Ох	преимущественно монооксиды Fe _y Co _{1-y} O/Co _y Ni _{1-y} O/Fe _y Ni _{1-y} O/CoO/FeO/NiO (кубическая Fm-3m)	3 и 8
14	Fe _{0.2} Ni _{0.2} Co _{0.6} /МУНТ-Ох	сопоставимое содержание оксидов со структурой шпинели (кубическая Fd-3m) и монооксидов (кубическая Fm-3m)	3
15	Fe _{0.25} Ni _{0.25} Co _{0.5} /МУНТ-Ох		3
16	Fe _{0.3} Ni _{0.3} Co _{0.4} /МУНТ-Ох		3
17	Fe _{0.4} Ni _{0.4} Co _{0.2} /МУНТ-Ох	преимущественно шпинели Fe ₃ O ₄ /Ni _y Fe _{3-y} O ₄ /Co _y Fe _{3-y} O ₄ /Co ₃ O ₄ (кубическая Fd-3m)	3 и 8
18	Fe _{0.45} Ni _{0.45} Co _{0.1} /МУНТ-Ох		3 и 8

Для исследования химического состояния поверхности некоторых одно-, двух- и трехкомпонентных оксидных образцов Fe:Ni:Co/МУНТ-Ох использовали метод рентгеновской

фотоэлектронной спектроскопии. РФЭ-спектры областей C1s, O1s, Fe2p, Ni2p и Co2p представлены на Рисунке 4.18.

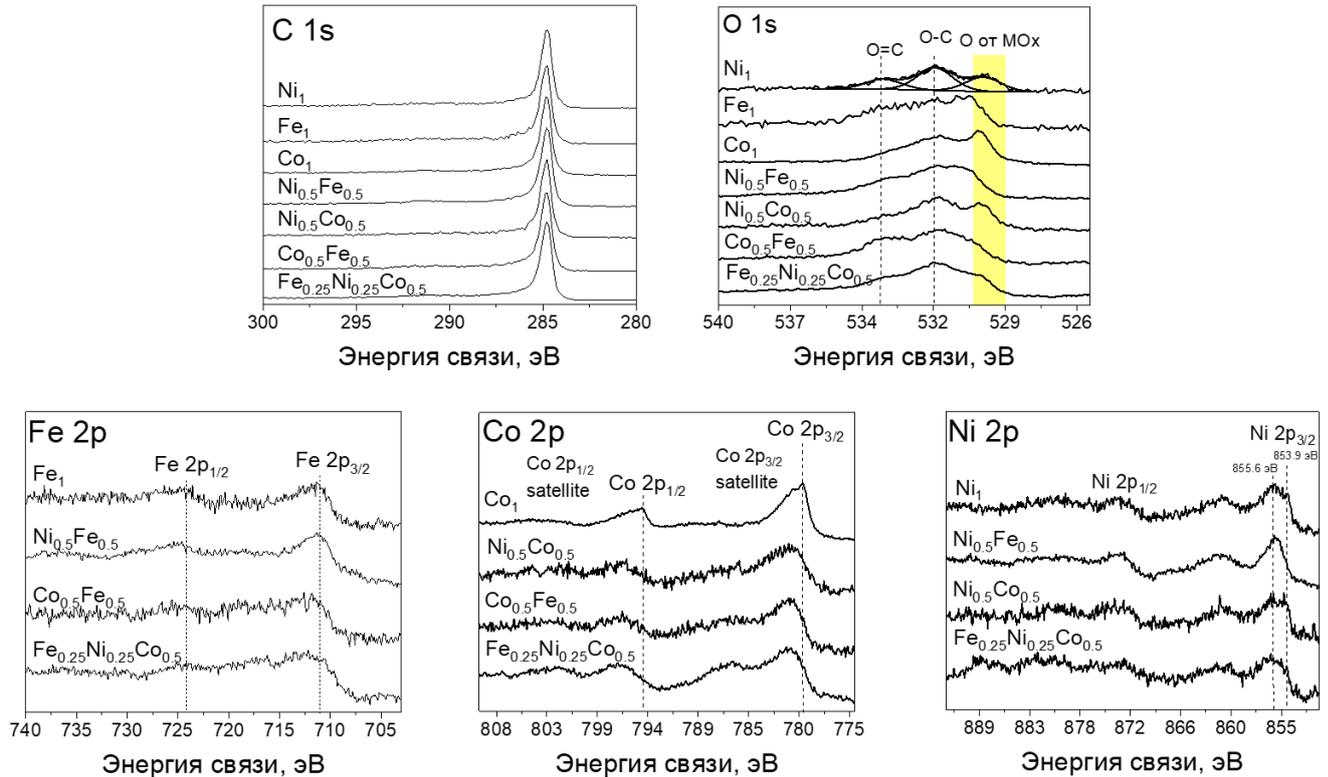


Рисунок 4.18 – РФЭ-спектры областей C1s, O1s, Fe2p, Co2p и Ni2p для некоторых одно-, двух- и трехкомпонентных оксидных образцов Fe:Ni:Co/МУНТ-Ох

В C1s-спектрах для всех образцов наблюдается присутствие одного интенсивного пика при 284.5 эВ, относящегося к связям C-C или C-H. Асимметричная форма пика при 284.5 эВ указывает на присутствие небольшого количества окисленных форм углерода. В C1s-спектрах одно-, двух- и трехкомпонентных оксидных образцов не наблюдается явных различий. Это указывает на то, что природа углеродных частиц на поверхности образцов не зависит от состава предшественников металлов, а также соотношения Fe:Ni:Co в составе оксидных частиц.

Анализ O1s-спектров позволяет выявить, что в одно-, двух- и трехкомпонентных оксидных образцах присутствуют различные окисленные частицы. Разложение O1s-спектра представлено на примере однокомпонентного оксидного Ni-содержащего образца (Рисунок 4.18), из которого обнаружено три основных пика. Пики, расположенные при 531.6 и 533.1 эВ, относятся к кислороду в составе C-O и C=O связей, соответственно [194], образующихся в результате окисления МУНТ. Пик с энергией связи 530 эВ соответствует кислороду решетки Co_3O_4 [195]. Как видно из Рисунка 4.18, аналогичные области были обнаружены и в O1s спектрах других исследованных образцов. Однако в зависимости от того, какие металлы присутствуют в структуре катализатора, пик с энергией связи около 530 эВ смещается в сторону более высоких или более низких энергий связи, что свидетельствует об образовании

смешанных металлоксидных структур, что также хорошо согласуется с данными РФА (Рисунки 4.16 и 4.17).

Из анализа Fe2p, Ni2p и Co2p-спектров следует, что все металлы находятся в окисленном состоянии, что подтверждает наличие оксидов металлов на поверхности образцов. В спектрах Fe2p наблюдаются пики с энергиями связи ~725 и ~711 эВ, относящиеся к Fe2p_{1/2} и Fe2p_{3/2}, соответственно. Анализ РФЭ-спектров Fe2p для одно-, двух- и трехкомпонентных оксидных Fe-содержащих образцов не выявил присутствие интенсивных пиков shake-up сателлитов Fe 2p_{1/2} и Fe2p_{3/2} из чего можно сделать вывод, что Fe во всех образцах присутствует в степени окисления 3+ [197]. Следует отметить, что область Fe2p перекрывается с оже-сигналом Co LMM при 715 эВ, что не следует интерпретировать как сателлитную особенность. В случае оксидного образца Ni/МУНТ-Ох наблюдается два пика с энергиями связи ~ 854 и 856 эВ, которые указывают на присутствие смешанных окисленных частиц никеля, наиболее вероятно входящих в состав фаз NiO и Ni(OH)₂ [195; 229]. В спектрах Co2p наблюдаются пики с энергиями связи ~ 795 и 780 эВ, относящиеся к Co2p_{1/2} и Co2p_{3/2}, соответственно. Положение и форма основного пика Co2p спектра для оксидного образца Co/МУНТ-Ох характерна для Co₃O₄, что также согласуется с результатом анализа O1s спектров [196]. Присутствие Ni и/или Fe в составе образца приводит к сдвигу основного Co 2p_{3/2} пика в сторону более высоких значений энергии связи с одновременным увеличением интенсивности сателлитных пиков Co 2p_{3/2} и Co 2p_{1/2}. Это указывает на то, что Co₃O₄ не является доминирующей фазой на поверхности двух- и трехкомпонентных оксидных образцов, и происходит формирование бинарных оксидных соединений [230; 231], что также хорошо согласуется с анализом данных РФА.

4.3.2. Электрокаталитические свойства одно-, двух- и трехкомпонентных оксидных образцов FeNiCo/МУНТ-Ох в РВК и РОВ

Для исследования РВК и РОВ активности одно-, двух- и трехкомпонентных оксидных образцов FeNiCo/МУНТ-Ох с различным соотношением металлов использовали вольтамперометрию с линейной разверткой потенциала. Вольтамперограммы, зарегистрированные в насыщенном кислородом 0.1 М растворе КОН при скорости изменения потенциала 5 мВ/с и скорости вращения электрода 1600 об/мин, охватывающие потенциалы РВК и РОВ, представлены на Рисунке 4.19.

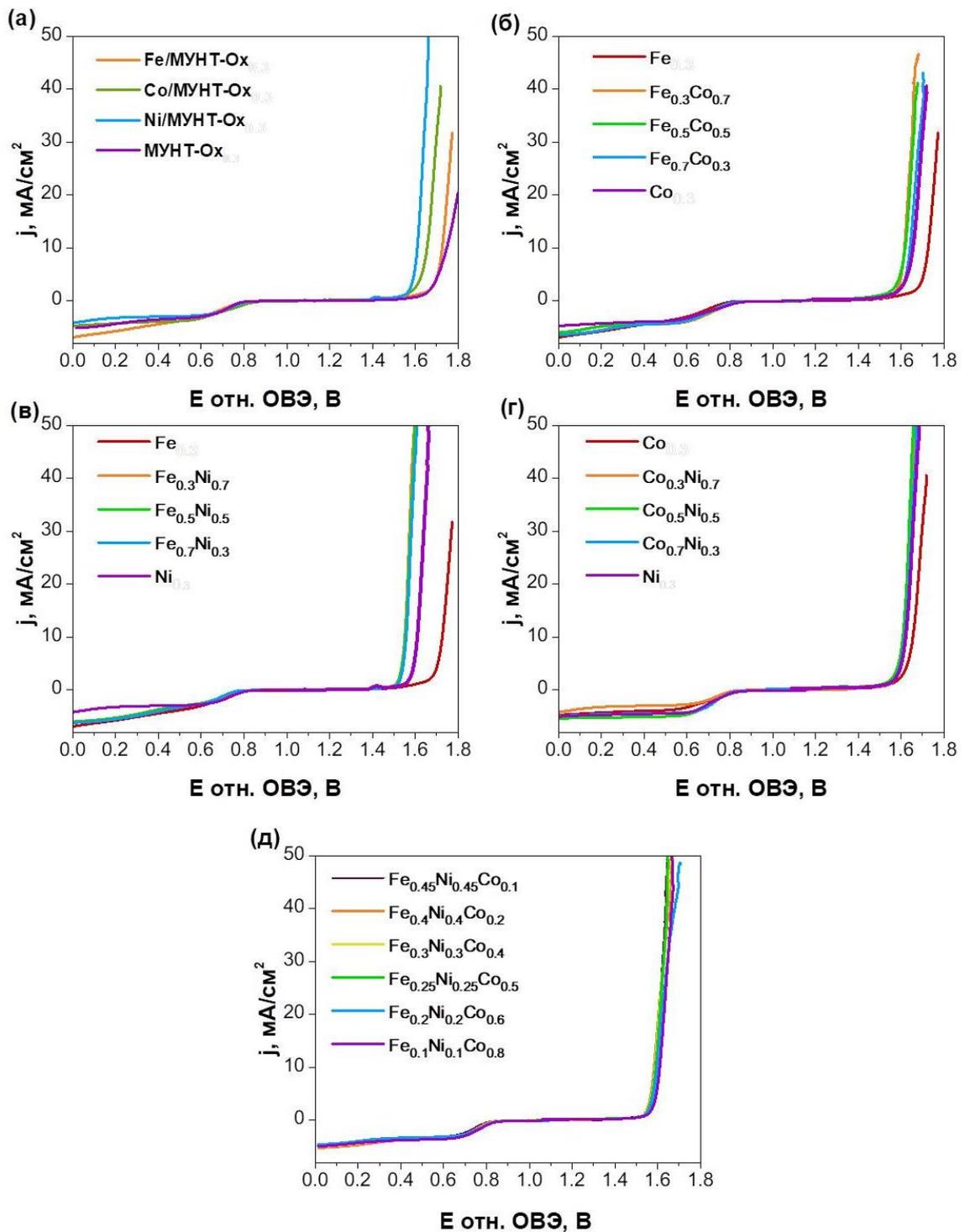


Рисунок 4.19 – ЛВА, соответствующие: (а) – однокомпонентным оксидным образцам Fe, Co или Ni/MUHT-Ox; (б) – двухкомпонентным оксидным образцам FeCo/MUHT-Ox с различным соотношением Fe:Co; (в) – двухкомпонентным оксидным образцам FeNi/MUHT-Ox с различным соотношением Fe:Ni; (г) – двухкомпонентным оксидным образцам CoNi/MUHT-Ox с различным соотношением Co:Ni и (д) – трехкомпонентным оксидным образцам FeNiCo/MUHT-Ox с различным соотношением Fe:Ni:Co. Вольтамперограммы записаны в насыщенном кислороде 0.1 М растворе KOH при скорости изменения потенциала 5 мВ/с и скорости вращения электрода 1600 об/мин

Электрокаталитические параметры $E_{РВК}$ и $E_{РОВ}$, полученные при плотности тока -1 мА/см^2 и $+10 \text{ мА/см}^2$, соответственно, а также рассчитанные значения бифункционального параметра ($\Delta E(B) = E_{РОВ} - E_{РВК}$) представлены в Таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Параметры активности одно-, двух- и трехкомпонентных оксидных образцов Fe:Ni:Co/МУНТ-Ох, полученные из данных ЛВА. Представлены средние значения, записанные в ходе 4-х независимых экспериментов

№ п/п	Образец	$E_{РВК}$ отн. ОВЭ при -1 мА/см^2 , В	$E_{РОВ}$ отн. ОВЭ при $+10 \text{ мА/см}^2$, В	ΔE , В
1	МУНТ-Ох	0.71	1.78	1.07
2	Fe ₁	0.72	1.73	1.01
3	Co ₁	0.78	1.65	0.87
4	Ni ₁	0.75	1.61	0.86
5	Fe _{0.3} Co _{0.7}	0.78	1.62	0.84
6	Fe _{0.5} Co _{0.5}	0.79	1.63	0.84
7	Fe _{0.7} Co _{0.3}	0.76	1.64	0.88
8	Fe _{0.3} Ni _{0.7}	0.72	1.55	0.83
9	Fe _{0.5} Ni _{0.5}	0.71	1.55	0.84
10	Fe _{0.7} Ni _{0.3}	0.71	1.56	0.85
11	Co _{0.3} Ni _{0.7}	0.78	1.61	0.83
12	Co _{0.5} Ni _{0.5}	0.77	1.62	0.85
13	Co _{0.7} Ni _{0.3}	0.78	1.62	0.84
14	Fe _{0.45} Ni _{0.45} Co _{0.1}	0.76	1.59	0.83
15	Fe _{0.4} Ni _{0.4} Co _{0.2}	0.78	1.58	0.80
16	Fe _{0.3} Ni _{0.3} Co _{0.4}	0.79	1.59	0.80
17	Fe _{0.25} Ni _{0.25} Co _{0.5}	0.79	1.59	0.80
18	Fe _{0.2} Ni _{0.2} Co _{0.6}	0.79	1.60	0.81
19	Fe _{0.1} Ni _{0.1} Co _{0.8}	0.80	1.61	0.81

На Рисунках 4.20 (а и б) показаны зависимости значений $E_{РВК}$, $E_{РОВ}$ и бифункционального параметра ΔE для одно-, двух- и трехкомпонентных оксидных образцов от состава соответствующих катализаторов. Однокомпонентные оксидные Fe, Ni и Co/МУНТ-Ох образцы продемонстрировали самые высокие значения перенапряжения ΔE . Однако отдельные значения $E_{РВК}$ и $E_{РОВ}$ показывают, что однокомпонентные оксидные образцы на основе Ni катализируют РОВ при более низких перенапряжениях, чем Fe или Co/МУНТ-Ох, тогда как Co-содержащий образец обеспечивает более высокую скорость РВК. Таким образом, можно

предположить, что введение Ni и Co, а также увеличение их содержания в катализаторах должно быть полезно для РОВ и РВК активности, соответственно. В случае двухкомпонентных оксидных образцов серий FeNi и CoNi, увеличение содержания Ni с 0.3 до 0.7 привело к снижению перенапряжения РОВ и, таким образом, – к улучшению бифункциональной активности РВК/РОВ по сравнению с однокомпонентными оксидными катализаторами (Fe, Ni или Co). Катализатор $\text{Fe}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}/\text{МУНТ-Ох}$ продемонстрировал самую высокую бифункциональную активность в РВК/РОВ в FeNi серии и самую высокую активность в РОВ среди всех исследованных образцов, обеспечивая потенциал 1.55 В относительно ОВЭ при плотности тока 10 мА/см^2 . Аналогично этому, оксидные катализаторы CoNi серии продемонстрировали сравнительно высокую производительность по отношению к РВК. Образец $\text{Co}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}/\text{МУНТ-Ох}$ показал лучшую бифункциональную активность РВК/РОВ в CoNi серии с самым низким значением бифункционального параметра $\Delta E=0.83 \text{ В}$ среди всех двухкомпонентных оксидных образцов.

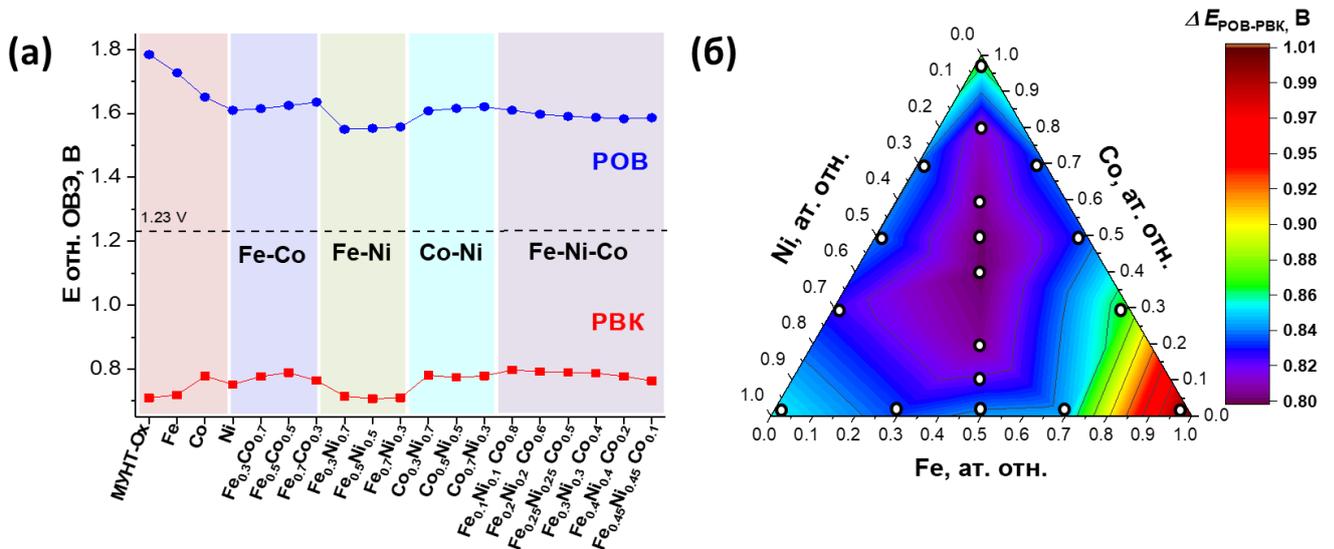


Рисунок 4.20 – Зависимость активности РВК и РОВ для образцов $\text{FeNiCo}/\text{МУНТ-Ох}$ от соотношения Fe:Ni:Co: (а) – $E_{\text{РВК}}$ и $E_{\text{РОВ}}$ потенциалы относительно ОВЭ, рассчитанные при плотностях тока -1 мА/см^2 для РВК и $+10 \text{ мА/см}^2$ для РОВ; (б) – изменение бифункционального параметра ΔE в зависимости от состава катализатора. Представленные данные были получены из ЛВА, записанных в насыщенном кислороде 0.1 М растворе КОН при скорости изменения потенциала 5 мВ/с и скорости вращения электрода 1600 об/мин

Трехкомпонентные оксидные образцы $\text{Fe}_x\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x}/\text{МУНТ-Ох}$ с фиксированным соотношением Fe:Ni (1:1) и варьируемым содержанием Co продемонстрировали повышенную бифункциональную активность РВК/РОВ с более низкими значениями перенапряжений $\Delta E=0.80 \pm 0.01 \text{ В}$ при $0.1 \leq x \leq 0.4$, по сравнению с двухкомпонентными оксидными FeCo, FeNi и CoNi системами (Рисунок 4.20 (б), Таблица 4.6). Что касается характеристик РВК и РОВ, то

наблюдались незначительные различия, зависящие от значения x . Так, для РОВ самый низкий потенциал, необходимый для достижения $+10 \text{ мА/см}^2$, составил 1.58 В относительно ОВЭ (для композита с $x = 0.4$). Между тем, наилучшая РВК активность при потенциале, соответствующем плотности тока -1 мА/см^2 , была достигнута при 0.80 В относительно ОВЭ для трехкомпонентных электрокатализаторов с $x = 0.1$ (Таблица 4.6). Образцы с соотношением (FeNi):Co, близким к 1, показали наибольшую бифункциональную активность с $\Delta E = 0.80 \text{ В}$ (Рисунок 4.20 (а, б)), что на 70 мВ и 30 мВ ниже, чем у однокомпонентного оксидного образца Co/МУНТ-Ох и катализатора с лучшими показателями РОВ ($\text{Fe}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}$ /МУНТ-Ох), соответственно. Как и в случае двухкомпонентных оксидных образцов, увеличение содержания Co в трехкомпонентных системах (FeNi):Co с 0.1 до 0.8 привело к снижению перенапряжения РВК. Тем не менее это одновременно было сопряжено с более высоким перенапряжением РОВ из-за уменьшения содержания Ni. Увеличение доли Co выше 0.8 привело к ухудшению бифункциональной активности РВК/РОВ в результате увеличения перенапряжений для обеих реакций. Таким образом, анализ результатов, полученных методами РФА и РФЭС для одно-, двух- и трехкомпонентных оксидных образцов, вместе с электрохимическими исследованиями, позволяет предположить, что присутствие смешанных фаз шпинель/монооксид в составе образцов оказывает положительное влияние на каталитические свойства материалов [225].

При оценке эффективности электрокатализаторов следует учитывать и другие важные электрохимические характеристики, такие как селективность и стабильность. Исследование селективности в реакции восстановления кислорода для оксидных катализаторов FeNiCo/МУНТ-Ох с различным соотношением Fe:Ni:Co, проводили с помощью вращающегося дискового электрода, измерения проводились при скорости сканирования потенциала 5 мВ/с и скорости вращения электрода 1600 об/мин . Выход пероксида водорода (H_2O_2 , %) был определен для каждого образца и показан на Рисунке 4.21 (а, б). Проведенные исследования показали, что исходный образец МУНТ-Ох более избирательно катализирует РВК по 2-х электронному пути, в то время как его модификация оксидами переходных металлов способствует преимущественно 4-х электронному пути восстановления кислорода. Среди всех исследованных образцов, электрокатализаторами с самым низким и самым высоким выходом H_2O_2 являются $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ /МУНТ-Ох и $\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ /МУНТ-Ох, соответственно (Рисунок 4.21 (а)). Это указывает на преобладающее влияние Co и Fe на селективность трехкомпонентных оксидных образцов по сравнению с Ni. Так, введение Co до 60% значительно повышает селективность катализаторов $\text{Fe}_x\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x}$ /МУНТ-Ох, способствуя 4-х электронному восстановлению O_2 с образованием OH^- , и снижает выход H_2O_2 с 32 до 17% , что желательно для катализаторов РВК. Дальнейший рост содержания Co выше 60% приводит к незначительному увеличению образования H_2O_2 (23% в случае образца $\text{Fe}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.8}$).

Следовательно, можно предположить, что после достижения оптимального содержания кобальта его последующее добавление не приводит к образованию дополнительных активных центров; вместо этого образуются пассивные или неактивные домены, очевидно маскирующие или разбавляющие активные центры, что приводит к снижению РВК активности и большему образованию пероксида водорода. Среди исследованных трехкомпонентных оксидных образцов, катализаторы $\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.6}$, $\text{Fe}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.5}$ и $\text{Fe}_{0.3}\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.4}/\text{МУНТ-Ох}$ показали минимальный выход H_2O_2 , который составил 17–21 %.

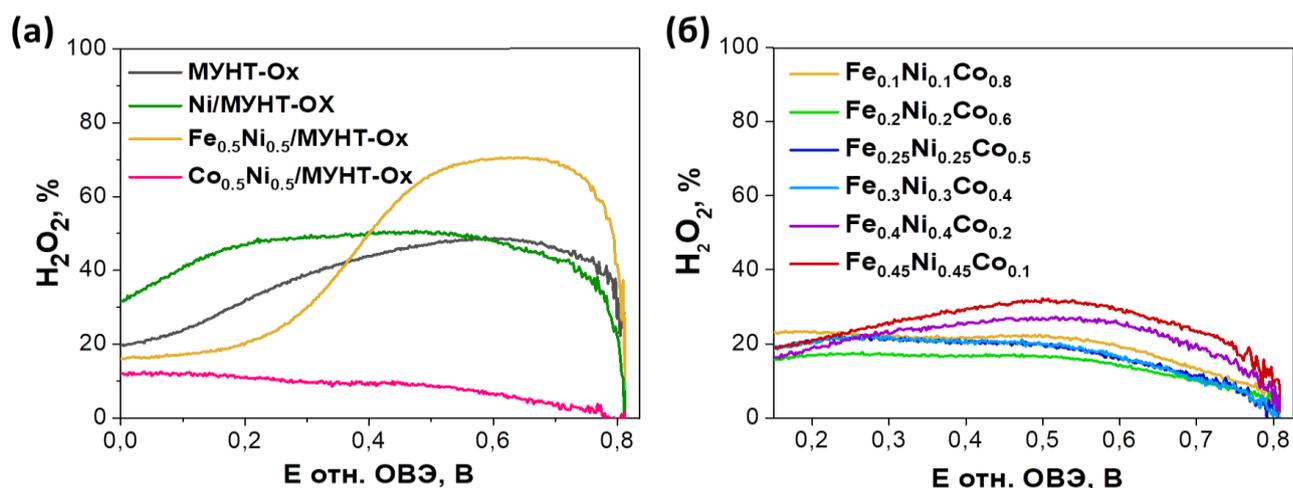


Рисунок 4.21 – Выход пероксида водорода (H_2O_2 , %) в зависимости от потенциала, примененного для исследования селективности РВК для: (а) – исходных МУНТ-Ох, одно- ($\text{Ni}/\text{МУНТ-Ох}$) и двухкомпонентных оксидных образцов ($\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ и $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}/\text{МУНТ-Ох}$); (б) – трехкомпонентных оксидных образцов $\text{Fe}_x\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x}/\text{МУНТ-Ох}$ с различным соотношением металлов. Выход пероксида водорода рассчитывали из экспериментальных кривых, полученных с ВДЭК, зарегистрированных при скорости изменения потенциала 5 мВ/с и потенциале кольцевого электрода 0.4 В относительно $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}$ (3 М)

4.3.3. Бифункциональная стабильность оксидных образцов $\text{FeNiCo}/\text{МУНТ-Ох}$

Исследование бифункциональной стабильности для образцов трехкомпонентной оксидной серии было проведено на примере $\text{Fe}_{0.3}\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.4}/\text{МУНТ-Ох}$, показавшего лучшую бифункциональную активность и селективность по 4-х электронному пути восстановления кислорода. Испытания на стабильность проводили по хронопотенциометрическому протоколу 2 в течение 14 часов. Как видно из Рисунка 4.22 (а), РОВ потенциал, измеренный при $+10 \text{ mA}/\text{cm}^2$, оставался неизменным на протяжении всего эксперимента. Наиболее выраженным изменением в ходе теста на стабильность было увеличение перенапряжения РВК примерно на 0.07 В только в течение первых 2-х часов эксперимента. После этого активность РВК оставалась практически стабильной, а дальнейшее увеличение перенапряжения РВК всего на 0.03 В наблюдалось через 15 часов. Можно предположить, что снижение активности РВК возникает по причине

необратимого изменения Со-содержащих центров во время анодных импульсов РОВ, что приводит к образованию поверхностных соединений, которые по своей природе менее активны в РВК. Катализаторы с лучшими характеристиками среди двухкомпонентных оксидных серий, а именно $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}/\text{МУНТ-Ох}$, $\text{Fe}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}/\text{МУНТ-Ох}$ и $\text{Co}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}/\text{МУНТ-Ох}$, были испытаны в тех же условиях в течение 2 часов (Рисунок 4.22 (б)), что достаточно для наблюдения наиболее выраженных потерь активности. Интересно, что увеличение перенапряжения РВК, наблюдаемое во всех трех случаях, было значительно больше, чем в случае образца $\text{Fe}_{0.3}\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.4}/\text{МУНТ-Ох}$, что свидетельствует о более высокой стабильности трехкомпонентных оксидных катализаторов по сравнению с двухкомпонентными сериями.

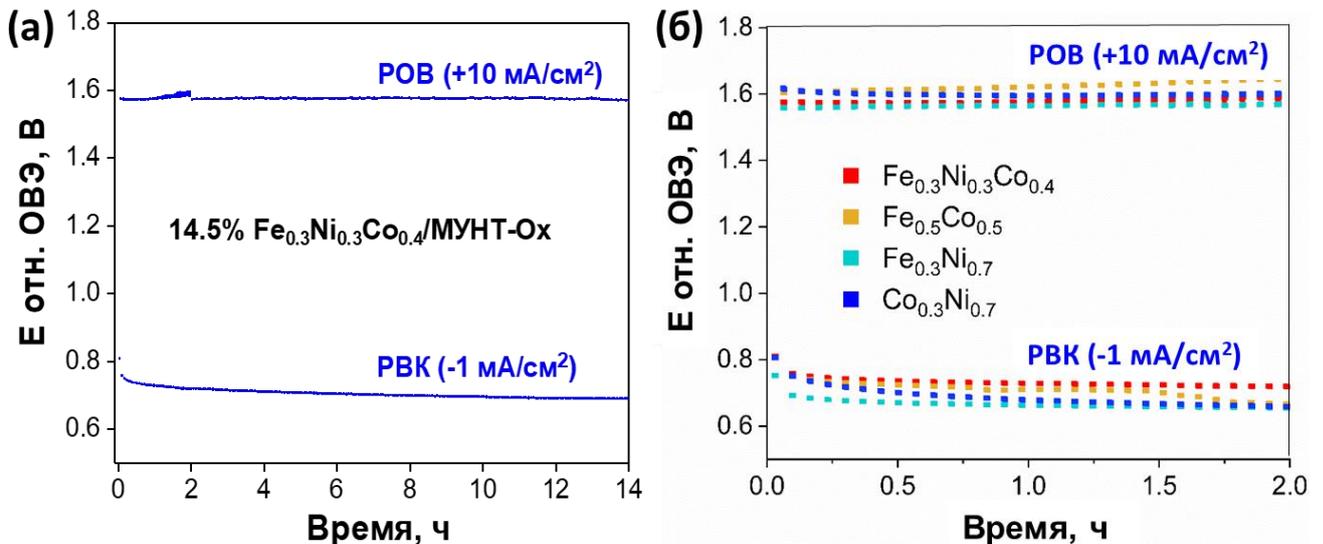


Рисунок 4.22 – Бифункциональная стабильность наиболее эффективных катализаторов $\text{FeNiCo}/\text{МУНТ-Ох}$, определенная с помощью хронопотенциометрического протокола 2, состоящего из попеременного приложения плотности тока -1 mA/cm^2 (РВК) и $+10 \text{ mA/cm}^2$ (РОВ) с интервалами 2 минуты. Протокол применяли в течение 14 часов для

(а) – $\text{Fe}_{0.3}\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.4}/\text{МУНТ-Ох}$ и в течение 2-х часов для образцов (б) – $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$, $\text{Fe}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}$ и $\text{Co}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}/\text{МУНТ-Ох}$, поддерживая скорость вращения электрода 1600 об/мин в 0.1 М растворе КОН, насыщенном кислородом на протяжении всего измерения

Таким образом, предложенный в данной части работы подход, основанный на объединении оксидов Со и Ni, активных в РВК и РОВ, соответственно, а также их синергетического взаимодействия в сочетании с Fe, позволил получить высокоэффективные бифункциональные электрокатализаторы на основе смешанных оксидных FeNiCo наночастиц, закрепленных в структуре МУНТ-Ох. Трехкомпонентные оксидные катализаторы $\text{FeNiCo}/\text{МУНТ-Ох}$ с оптимальным соотношением $(\text{FeNi}):\text{Co}$, близким к 1, показали самую высокую бифункциональную активность между РОВ ($+10 \text{ mA/cm}^2$) и РВК (-1 mA/cm^2) с $\Delta E=0.80 \text{ В}$, по сравнению с двухкомпонентными оксидными FeCo , FeNi и CoNi системами.

Увеличение содержания Со в трехкомпонентных оксидных системах до 60% привело к росту активности в РВК и небольшому снижению активности в РОВ, что сопровождалось улучшением селективности РВК в пользу прямого 4-х электронного восстановления кислорода до OH^- с минимальным образованием пероксида водорода (17%). Кроме того, оптимальная трехкомпонентная оксидная система показала лучшую стабильность по сравнению с двухкомпонентными образцами, что имеет решающее значение для потенциальных практических приложений.

4.4 Композитные материалы на основе одно-, двух- и трехкомпонентных оксидных Mn, Fe, Ni наночастиц и МУНТ, модифицированных кислородсодержащими группами

4.4.1 Синтез и структурные характеристики одно-, двух- и трехкомпонентных оксидных образцов MnFeNi/МУНТ-Ox

В предыдущей части работы было установлено, что двухкомпонентный оксидный катализатор $\text{Fe}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}/\text{МУНТ-Ox}$ продемонстрировал выдающуюся РОВ активность, достигающую плотности тока $+10 \text{ mA/cm}^2$ при потенциале всего 1.55 В (по сравнению с ОБЭ), что сопоставимо с активностью образцов на основе благородных металлов [232]. В то же время известно, что материалы на основе оксида марганца характеризуются высокой активностью и селективностью в РВК [233]. В связи с этим в данной части работы мы исследовали влияние содержания марганца в составе трехкомпонентных оксидных $\text{Mn}_x(\text{Fe}_{0.3}\text{Ni}_{0.7})_{1-x}/\text{МУНТ-Ox}$ катализаторов с целью увеличения РВК активности композита, а также поиска потенциальных синергетических взаимодействий между тремя переходными металлами, которые могут привести к улучшению характеристик РВК и РОВ [232]. Для этого были синтезированы серии двухкомпонентных оксидных $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}$ ($x = 0, 0.3, 0.5, 0.7, 1$), $\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}$ ($x = 0, 0.3, 0.5, 0.7, 1$) и трехкомпонентных оксидных $\text{Mn}_x(\text{Fe}_{0.3}\text{Ni}_{0.7})_{1-x}$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8$)/МУНТ-Ox образцов композитных материалов с общим содержанием металлов около 14 масс.%. Синтез проводили по методике, аналогичной синтезу оксидных катализаторов FeNiCo/МУНТ-Ox. Соотношение металлов в образцах варьировали путем использования разных концентраций пропиточных растворов предшественников оксидных наночастиц ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$). По данным метода РФЛА содержание и реальный состав металлов в образцах хорошо соответствует значениям, запланированным при синтезе (Таблица П4, приложение 2).

Морфологию и структурные свойства приготовленных образцов, включая их кристаллическую структуру и электронное состояние металлов, в зависимости от соотношения металлов в их составе, исследовали с помощью методов ПЭМ, ЭДС, РФА и РФЭС. На Рисунке 4.23 показаны изображения ПЭМ высокого разрешения $\text{Mn}_{0.5}(\text{Fe}_{0.3}\text{Ni}_{0.7})_{0.5}/\text{МУНТ-Ox}$ и образцов $\text{Fe}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}$ и Mn/МУНТ-Ox по отдельности, а также гистограммы распределения частиц внутри

каналов и на поверхности МУНТ-Ох для каждого образца. Изображения ПЭМ и результаты их статистического анализа для двухкомпонентных оксидных катализаторов $Mn_{0.5}Ni_{0.5}$, $Fe_{0.5}Ni_{0.5}$ и $Mn_{0.5}Fe_{0.5}$ /МУНТ-Ох представлены на Рисунке 4.24. Как было показано выше и подтверждается здесь, средний размер оксидных частиц внутри каналов МУНТ-Ох определяется диаметром внутреннего канала углеродных нанотрубок (~ 4 нм) и отличается от размера наночастиц, закрепленных на внешних стенках МУНТ-Ох. Как было показано в *разделе 4.3.1*, среди однокомпонентной серии образцов для Fe и Ni/МУНТ-Ох наблюдался самый большой (14.5 нм) и самый маленький (5.6 нм) средний размер оксидных наночастиц, соответственно. С другой стороны, однокомпонентный оксидный образец Mn/МУНТ-Ох характеризуется значительно большим средним размером частиц (36.6 нм) и более широким распределением оксидных частиц по размерам от 9.4 до 107.3 нм по сравнению с образцами Fe и Ni/МУНТ-Ох (Рисунок 4.23 (a)).

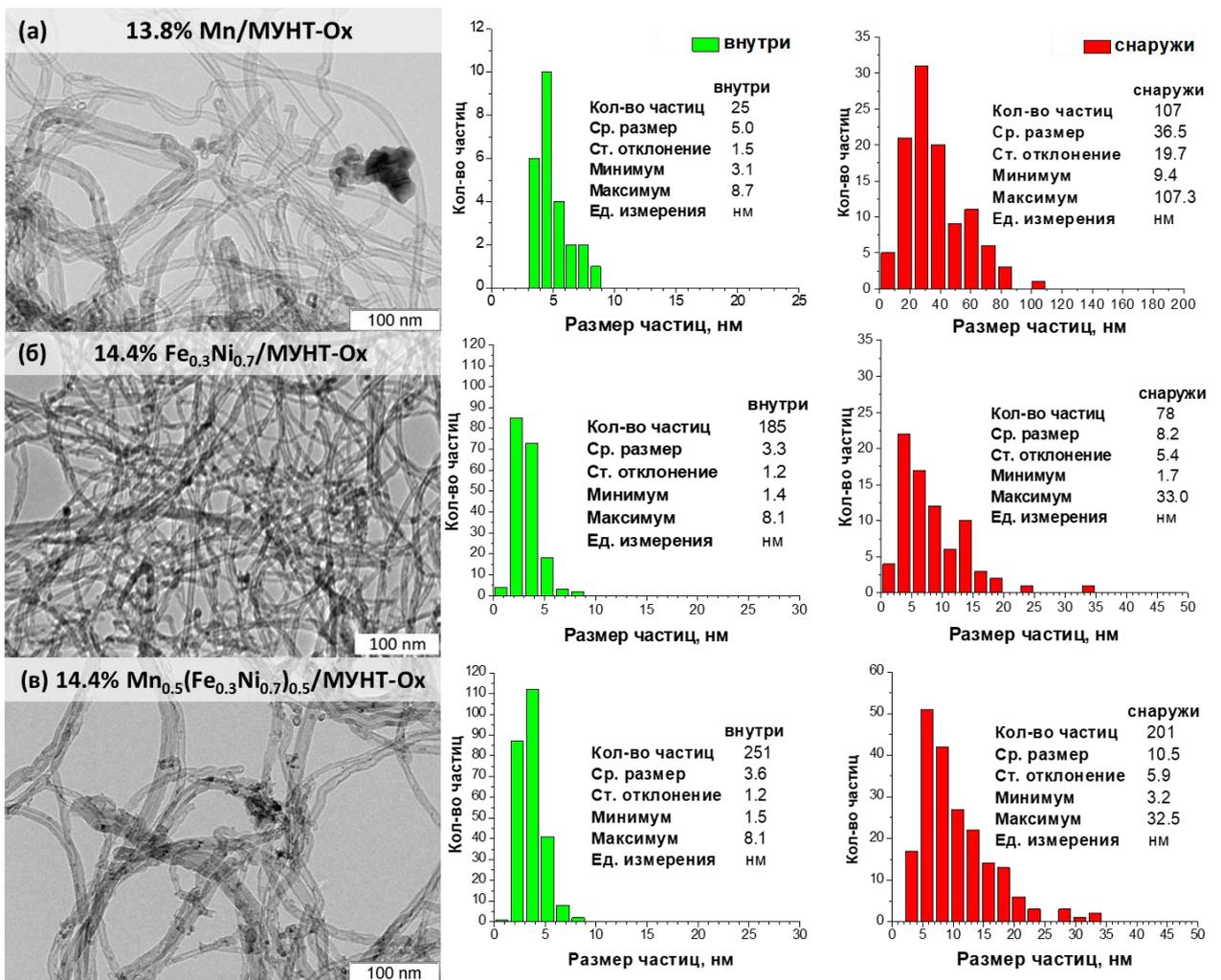


Рисунок 4.23 – Изображения ПЭМ и распределения оксидных частиц по размерам для образцов: (а) – Mn/МУНТ-Ох, (б) – $Fe_{0.3}Ni_{0.7}$ /МУНТ-Ох и (в) – $Mn_{0.5}(Fe_{0.3}Ni_{0.7})_{0.5}$ /МУНТ-Ох

Интересно, что добавление второго компонента (оксида Fe или Ni) привело к уменьшению среднего размера оксидных частиц до 8.1 и 8.3 нм для $Mn_{0.5}Ni_{0.5}$ и $Mn_{0.5}Fe_{0.5}$,

соответственно (Рисунок 4.24 (б, в)). Это позволяет предположить, что комбинация оксида Mn с оксидами других металлов приводит к снижению агломерации MnO_x частиц. Сочетание MnO_x с $Fe_{0.3}Ni_{0.7}O_x$ приводит к более широкому распределению частиц по размерам по сравнению с оксидным образцом $Fe_{0.3}Ni_{0.7}/МУНТ-O_x$, но оно существенно уже, чем для однокомпонентного Mn/МУНТ- O_x . Средний размер оксидных частиц для образца $Mn_{0.5}(Fe_{0.3}Ni_{0.7})_{0.5}/МУНТ-O_x$ составляет 10.5 нм (Рисунок 4.23 (в)).

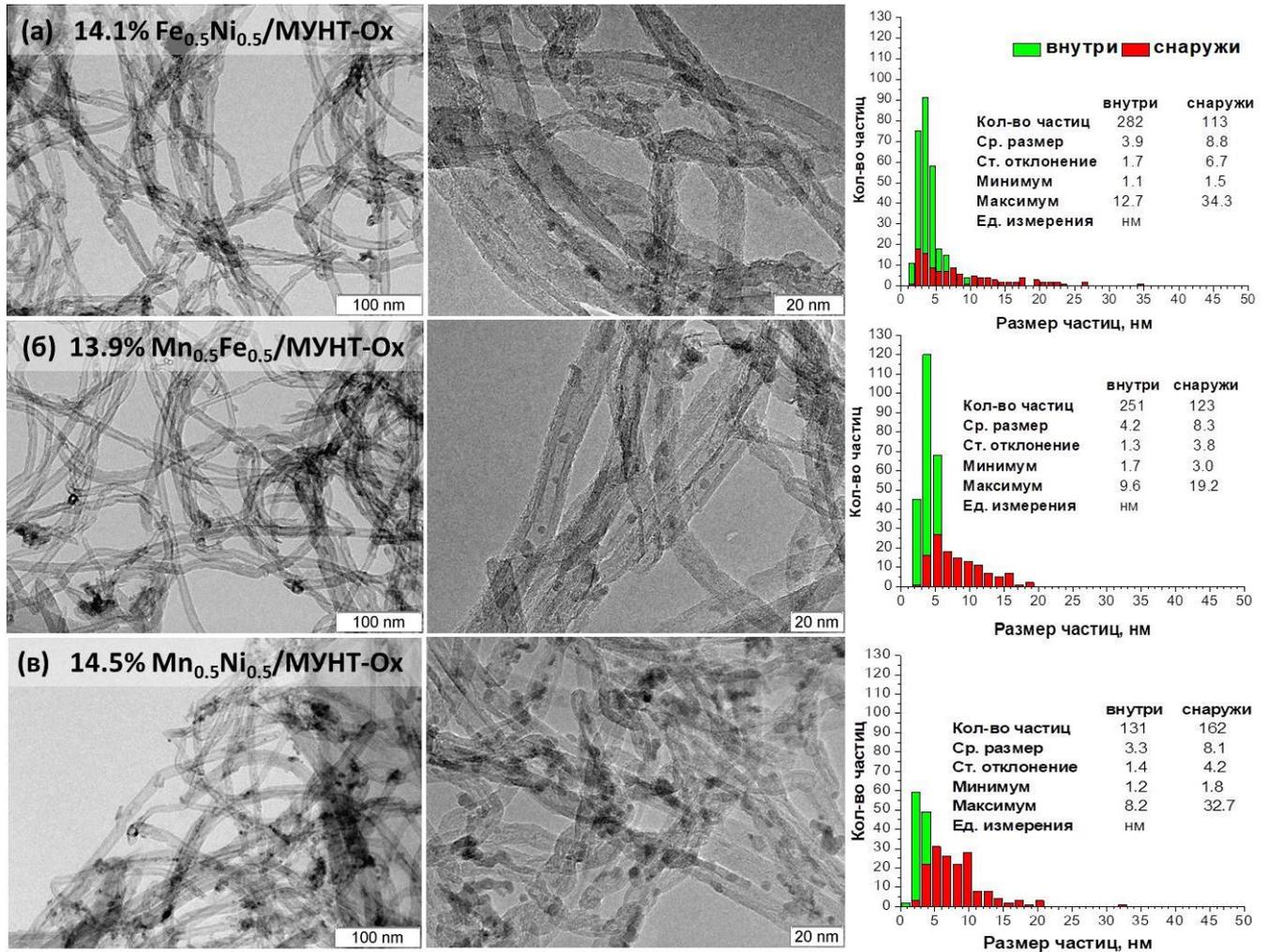


Рисунок 4.24 – Изображения ПЭМ и распределения оксидных частиц по размерам для образцов: (а) – $Fe_{0.5}Ni_{0.5}/МУНТ-O_x$, (б) – $Mn_{0.5}Fe_{0.5}/МУНТ-O_x$ и (в) – $Mn_{0.5}Ni_{0.5}/МУНТ-O_x$

Для детального изучения состава наночастиц в трехкомпонентном оксидном образце 14.4% $Mn_{0.5}(Fe_{0.3}Ni_{0.7})_{0.5}/МУНТ-O_x$ дополнительно был проведен энергодисперсионный рентгеновский микроанализ (ЭДС). Из данных ЭДС-картирования (Рисунок 4.25) следует, что все частицы в системе содержат Mn, Fe и Ni в соотношениях, запланированных при синтезе, что также согласуется с данными РФЛА (Таблица П4, приложение 2).

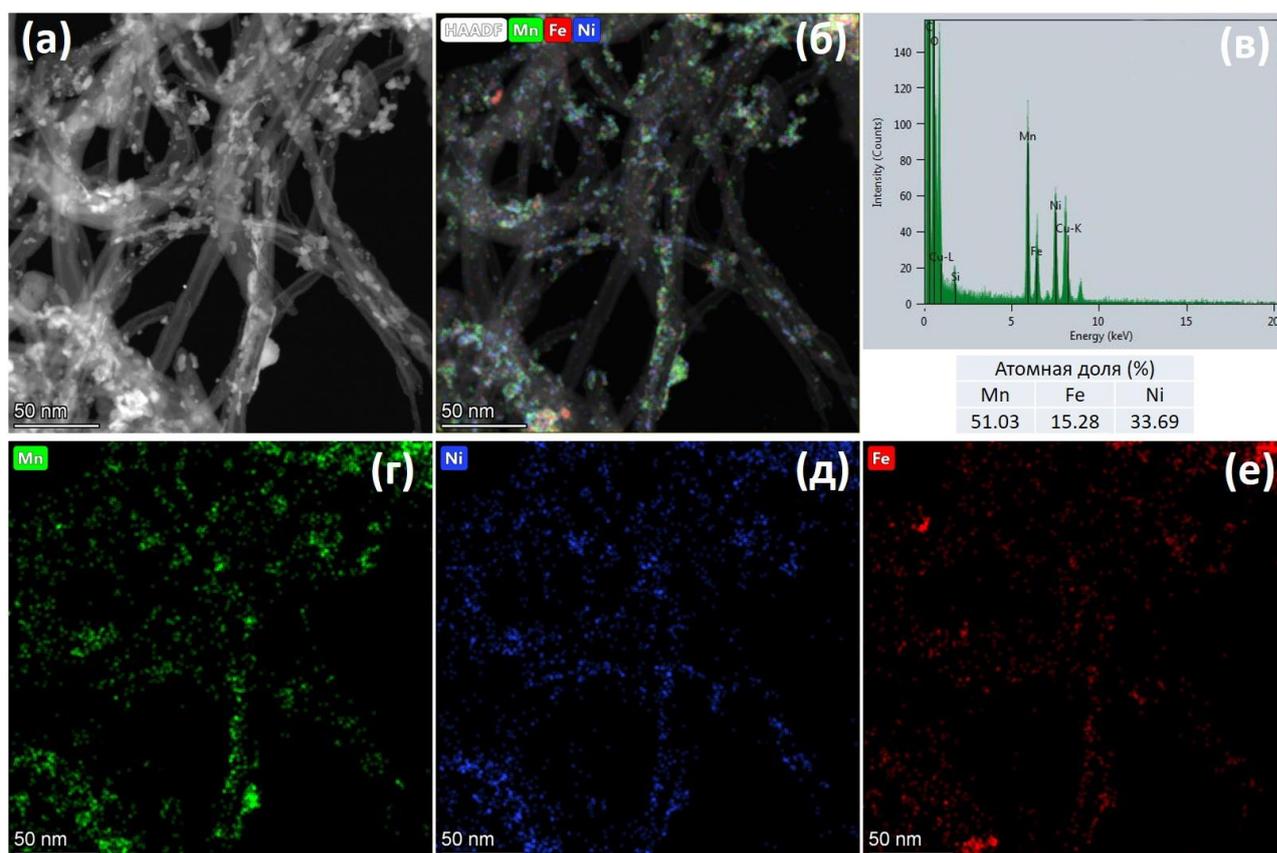


Рисунок 4.25 – Микрофотографии оксидного образца 14.4% $\text{Mn}_{0.5}(\text{Fe}_{0.3}\text{Ni}_{0.7})_{0.5}/\text{МУНТ-Ох}$: (а) – изображение ПРЭМ; (б) – картирование ЭДС; (в) – спектр ЭДС из района картирования; (г-е) – контрастные изображения ПРЭМ (Mn-зеленый, Ni-синий, Fe-красный)

Исследование изменения фазовых переходов и кристаллической структуры для одно- (Fe, Ni и Mn/МУНТ-Ох), двух- ($\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}$ и $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}/\text{МУНТ-Ох}$) и трехкомпонентных оксидных $\text{Mn}_x(\text{Fe}_{0.3}\text{Ni}_{0.7})_{1-x}/\text{МУНТ-Ох}$ образцов в зависимости от содержания Mn в их составе было проведено методом РФА и представлено на Рисунках 4.26 и 4.27. Основные результаты анализа данных РФА (фазовый состав и размер ОКР) представлены в Таблице 4.7. Показано, что рефлексы, расположенные при углах $2\theta = 25.9, 42.9$ и 53.3° , наблюдались для всех образцов и соответствуют МУНТ. Согласно данным рентгенограммы, для однокомпонентного оксидного образца Mn/МУНТ-Ох наблюдалось присутствие рефлексов, характерных для тетрагональной структуры шпинели Mn_3O_4 (I41/amd). Для этого образца был идентифицирован один ансамбль частиц с размером ОКР 20-30 нм. Как сообщалось выше в *разделе 4.3.1*, для однокомпонентных оксидных Fe и Ni/МУНТ-Ох катализаторов наблюдается формирование оксидов Fe_3O_4 и NiO в качестве основных фаз. Увеличение марганца в составе двухкомпонентных оксидных образцов MnNi привело к смещению положения пика при угле $2\theta \sim 37.3^\circ$ в сторону меньших углов, что говорит о плавном переходе от фазы монооксида никеля к фазе смешанного марганец-никелевого оксида ($\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$, кубическая Fm-3m) (Рисунок 4.25). Для серии двухкомпонентных оксидных образцов MnNi наблюдается один ансамбль частиц с размером

ОКР менее 3 нм, независимо от содержания Mn ($x = 0.3-0.7$) в образце. Увеличение содержания Mn в составе двухкомпонентных оксидных образцов MnFe с 0.3 до 0.7 привело к смещению положения пика при углах $2\theta = 35-37^\circ$, что указывает на переход от железо-марганцевой шпинели (кубическая Fd-3m) к тетрагональной шпинели марганца. В образце $Mn_{0.3}Fe_{0.7}/\text{МУНТ}-\text{Ох}$ преобладающей является фаза $MnFe_2O_4$, в то время как в образце $Mn_{0.5}Fe_{0.5}/\text{МУНТ}-\text{Ох}$ наблюдается появление рефлексов, соответствующих тетрагональной шпинели Mn_3O_4 . В случае $Mn_{0.7}Fe_{0.3}/\text{МУНТ}-\text{Ох}$ преобладающей является фаза Mn_3O_4 . Следует отметить, что для серии двухкомпонентных оксидных образцов MnFe наблюдается один ансамбль частиц. Размер ОКР оксидных частиц для образцов $Mn_{0.3}Fe_{0.7}$ и $Mn_{0.5}Fe_{0.5}/\text{МУНТ}-\text{Ох}$ составляет менее 3 нм. Дальнейшее увеличение содержания Mn приводит к росту размера ОКР оксидных частиц до 15 нм для образца $Mn_{0.7}Fe_{0.3}/\text{МУНТ}-\text{Ох}$.

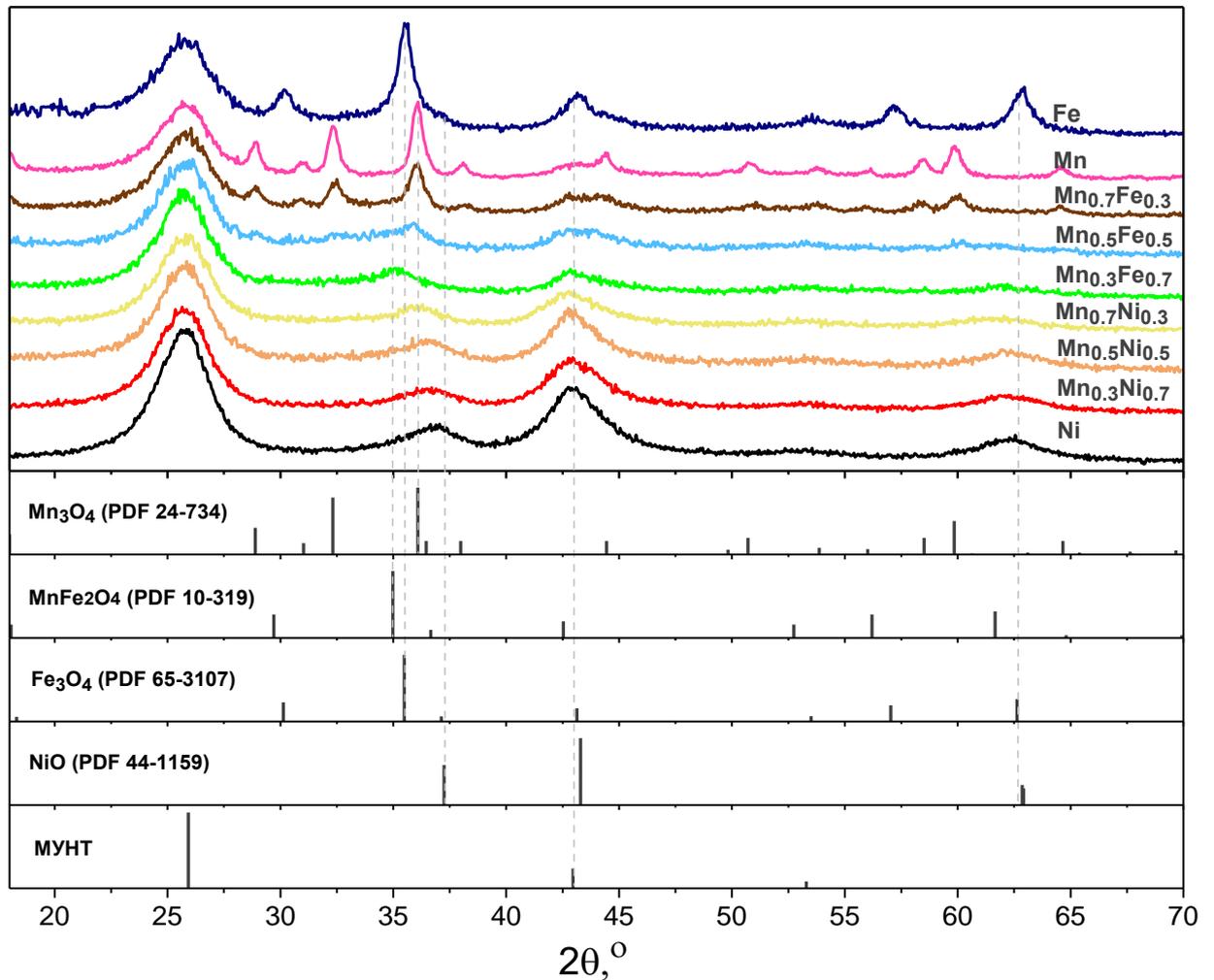


Рисунок 4.26 – Рентгенограммы одно- (Fe, Ni и Mn/МУНТ-Ох) и двухкомпонентных оксидных (Mn_xFe_{1-x} и $Mn_xNi_{1-x}/\text{МУНТ}-\text{Ох}$, где $x = 0.3-1$) образцов

Как сообщалось выше в *разделе 4.3.1*, для оксидного образца $Fe_{0.3}Ni_{0.7}/\text{МУНТ}-\text{Ох}$ наблюдается пик при углах $2\theta = 35-38^\circ$, согласно которому можно идентифицировать наличие двух фаз, таких как $NiFe_2O_4$ со структурой шпинели (кубическая Fd-3m), и монооксида NiO

(кубическая Fm-3m). Из анализа положения пика ($2\theta = 35\text{--}38^\circ$) следует, что в данном случае преобладающей являлась фаза монооксида NiO с размером ОКР менее 3 нм. Добавление Mn в систему $\text{Fe}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}$ привело к появлению рефлексов характерных для смеси фаз высокодефектных монометаллических оксидов железа, марганца и никеля, а также их смешанных железо-никелевых, железо-марганцевых и никель-марганцевых оксидов (Рисунок 4.27).

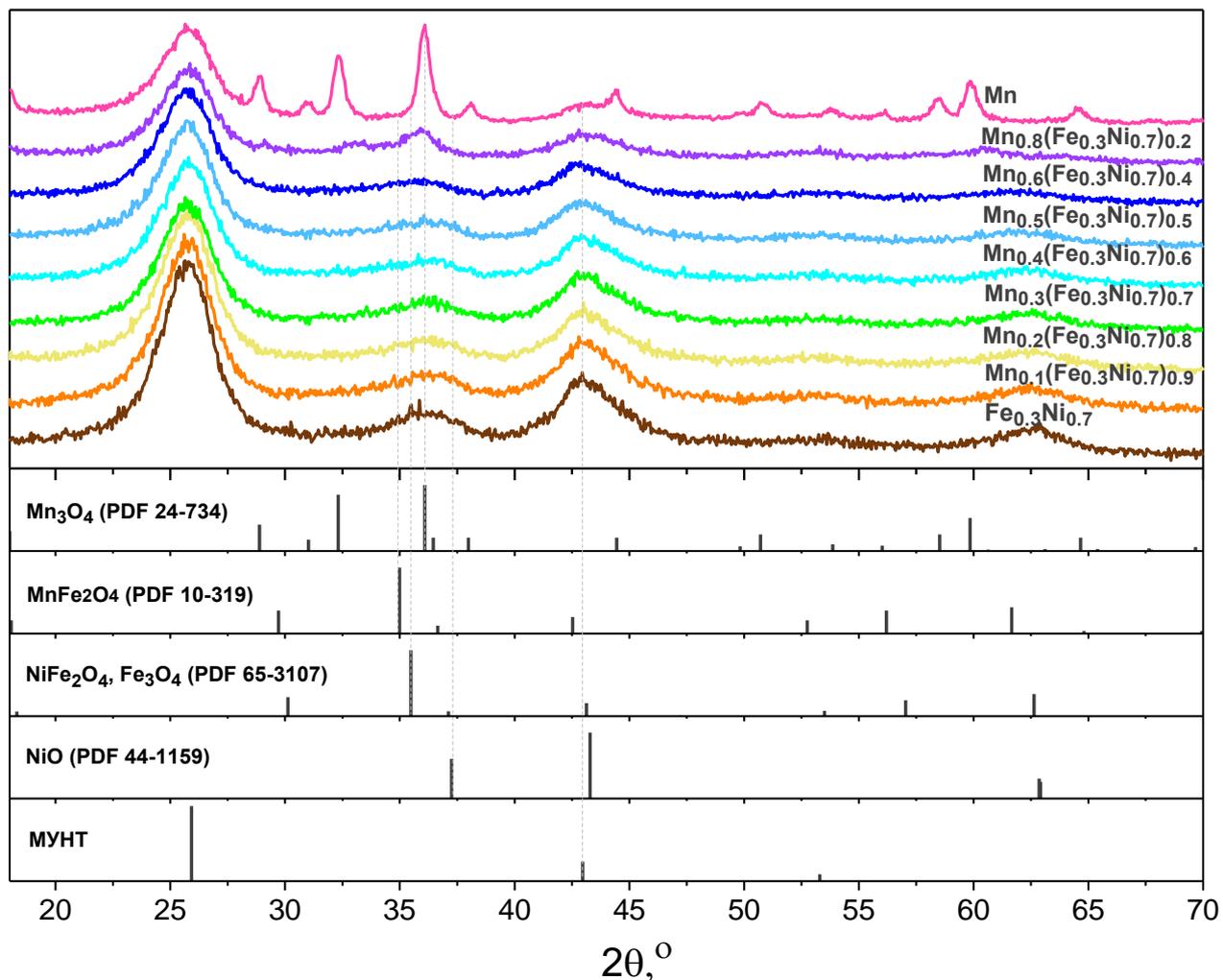


Рисунок 4.27 – Рентгенограммы оксидных образцов $\text{Mn}_x(\text{Fe}_{0.3}\text{Ni}_{0.7})_{1-x}/\text{МУНТ-O}_x$, где $x = 0\text{--}1$

Для большинства трехкомпонентных оксидных образцов можно выделить преобладающую фазу в зависимости от содержания того или иного элемента, однако ни один из представленных образцов не является монофазным. Следует отметить, что для всех трехкомпонентных образцов наблюдалось разное содержание фазы монооксида никеля. С увеличением содержания марганца наблюдалось снижение интенсивности пика при $2\theta \sim 43.3^\circ$, соответствующего рефлексу (012) NiO, что говорит об уменьшении его доли в составе образца. Уширение и смещение пиков в области углов $2\theta \sim 36.5$ и 62.5° говорит о наличии железной и железо-марганцевой шпинели в составе всех трехкомпонентных оксидных образцов.

Таблица 4.7 – Фазовый состав и размер ОКР для одно-, двух- и трехкомпонентных оксидных образцов MnFeNi/ МУНТ-Ох, определенные из данных РФА

№	Название образца	Фазовый состав	Размер ОКР частиц в каналах и на поверхности МУНТ, нм
1	Fe/МУНТ-Ох	шпинель Fe ₃ O ₄ (кубическая Fd-3m)	4 и 13
2	Mn/МУНТ-Ох	шпинель Mn ₃ O ₄ (тетрагональная I41/amd)	20-30
3	Ni/МУНТ-Ох	монооксид NiO (кубическая Fm-3m)	3 и 8
4	Fe _{0.3} Mn _{0.7} /МУНТ-Ох	шпинель Mn ₃ O ₄ (тетрагональная I41/amd)	15
5	Fe _{0.5} Mn _{0.5} /МУНТ-Ох	шпинели Mn _y Fe _{3-y} O ₄ (кубическая Fd-3m) и Mn ₃ O ₄ (тетрагональная I41/amd)	< 3
6	Fe _{0.7} Mn _{0.3} /МУНТ-Ох	шпинель Mn _y Fe _{3-y} O ₄ (кубическая Fd-3m)	< 3
7	Fe _{0.3} Ni _{0.7} /МУНТ-Ох	преимущественно монооксид NiO (кубическая Fm-3m)	< 3
8	Mn _{0.3} Ni _{0.7} /МУНТ-Ох	монооксиды NiO, Mn _y Ni _{1-y} O (кубическая Fm-3m)	< 3
9	Mn _{0.5} Ni _{0.5} /МУНТ-Ох		< 3
10	Mn _{0.7} Ni _{0.3} /МУНТ-Ох		< 3
11	Mn _{0.1} (Fe _{0.3} Ni _{0.7}) _{0.9} /МУНТ-Ох		< 3
12	Mn _{0.2} (Fe _{0.3} Ni _{0.7}) _{0.8} /МУНТ-Ох	преимущественно монооксиды NiO, Mn _y Ni _{1-y} O (кубическая Fm-3m)	< 3
13	Mn _{0.3} (Fe _{0.3} Ni _{0.7}) _{0.7} /МУНТ-Ох		< 3
14	Mn _{0.4} (Fe _{0.3} Ni _{0.7}) _{0.6} /МУНТ-Ох		< 3
15	Mn _{0.5} (Fe _{0.3} Ni _{0.7}) _{0.5} /МУНТ-Ох	сопоставимое содержание оксидов со структурой шпинели (кубическая Fd-3m и тетрагональная I41/amd) и монооксидов (кубическая Fm-3m)	< 3
16	Mn _{0.6} (Fe _{0.3} Ni _{0.7}) _{0.4} /МУНТ-Ох		< 3
17	Mn _{0.8} (Fe _{0.3} Ni _{0.7}) _{0.2} /МУНТ-Ох	преимущественно шпинель Mn ₃ O ₄ (тетрагональная I41/amd)	5

Изменение формы и положения пиков позволяет говорить о преобладании той или иной шпинельной фазы в составе образца. В образцах с низким содержанием марганца ($x = 0.1-0.3$) было выявлено преобладание высокодисперсной и дефектной фазы NiO. При содержании марганца ($x = 0.4-0.6$) наблюдалось более выраженное уширение пиков при углах $2\theta \sim 62.5$ и 36.5° , что наиболее хорошо видно для образца с содержанием Mn ($x = 0.5$). Предположительно, при данных стехиометрических соотношениях компонентов в образцах наблюдается

присутствие одновременно всех фаз (монометаллических оксидов железа, марганца и никеля, а также их смешанных железо-никелевых, железо-марганцевых и никель-марганцевых оксидов) в высокодефектном состоянии. В данном случае возможно формирование дефектной кристаллической решетки, образованной одновременно всеми металлами, либо набор дефектных решеток для каждой из представленных фаз. В образцах с более высоким содержанием Mn ($x = 0.8$) преобладающей является плохо окристаллизованная фаза Mn_3O_4 со структурой тетрагональной шпинели. Для серии трехкомпонентных оксидных образцов с содержанием Mn ($x = 0.1-0.6$) наблюдается один ансамбль частиц с размером ОКР менее 3 нм, увеличение содержания Mn до 0.8 приводит к росту размера ОКР до 5 нм.

Химическое состояние поверхности полученных материалов исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. РФЭ-спектры Ni 2p, Fe 2p, Mn 2p и Mn 2s, соответствующие областям основного уровня, показаны на Рисунке 4.28. В спектрах Ni2p для всех Ni-содержащих образцов характерен пик Ni2p_{3/2} с энергией связи ~ 855 эВ и сателлитная характеристика при ~ 861 эВ, что соответствует разновидностям Ni²⁺, таким как Ni(OH)₂ и NiFe₂O₄ [195; 197]. В случае железосодержащих образцов в спектрах Fe2p наблюдается пик с энергией связи ~ 711 эВ, относящийся к Fe 2p_{3/2}, что позволяет предположить присутствие частиц Fe в степени окисления 3+ [197]. Однако низкое содержание железа усложняет как оценку положения пика Fe2p_{1/2}, так и наблюдение соответствующих сателлитов. В то же время с помощью метода РФА было установлено, что основными фазами в случае образцов с высоким содержанием железа являются NiFe₂O₄ и MnFe₂O₄, в которых железо находится в степени окисления 3+. Кроме того, по данным РФА, для Mn-содержащих образцов наблюдалось формирование оксидов марганца типа шпинели, а именно Mn₃O₄ и MnFe₂O₄. Исходя из этого, можно предположить, что частицы марганца одновременно присутствуют в степени окисления 2+ и 3+. Для РФЭ-спектров, записанных в области основного уровня Mn2p, характерны пики Mn2p_{1/2} и 2p_{3/2} при ~ 653 и ~ 642 эВ, соответственно, что указывает на то, что Mn действительно находится в окисленном состоянии. Для выявления различий в степени окисления был записан РФЭ-спектр в области Mn3s. Наблюдаемое расщепление пика составило 5.7 эВ, что находится между характерными значениями расщепления пиков Mn²⁺ и Mn³⁺ [234], что подтверждает наличие двух степеней окисления.

Анализ C1s и O1s-спектров выбранных образцов (Рисунок 4.27) согласуются с нашими предыдущими рассуждениями, и позволяет сделать вывод, с одной стороны, о присутствии окисленных форм углерода из данных C1s-спектра, а с другой стороны, из данных O1s-спектра, – о присутствии C-O и C=O связей, за которые отвечают пики с энергиями связи 531.5 и 533.4 эВ, соответственно [194]. Пик около 530 эВ относится к кислороду решетки в оксидах металлов [195].

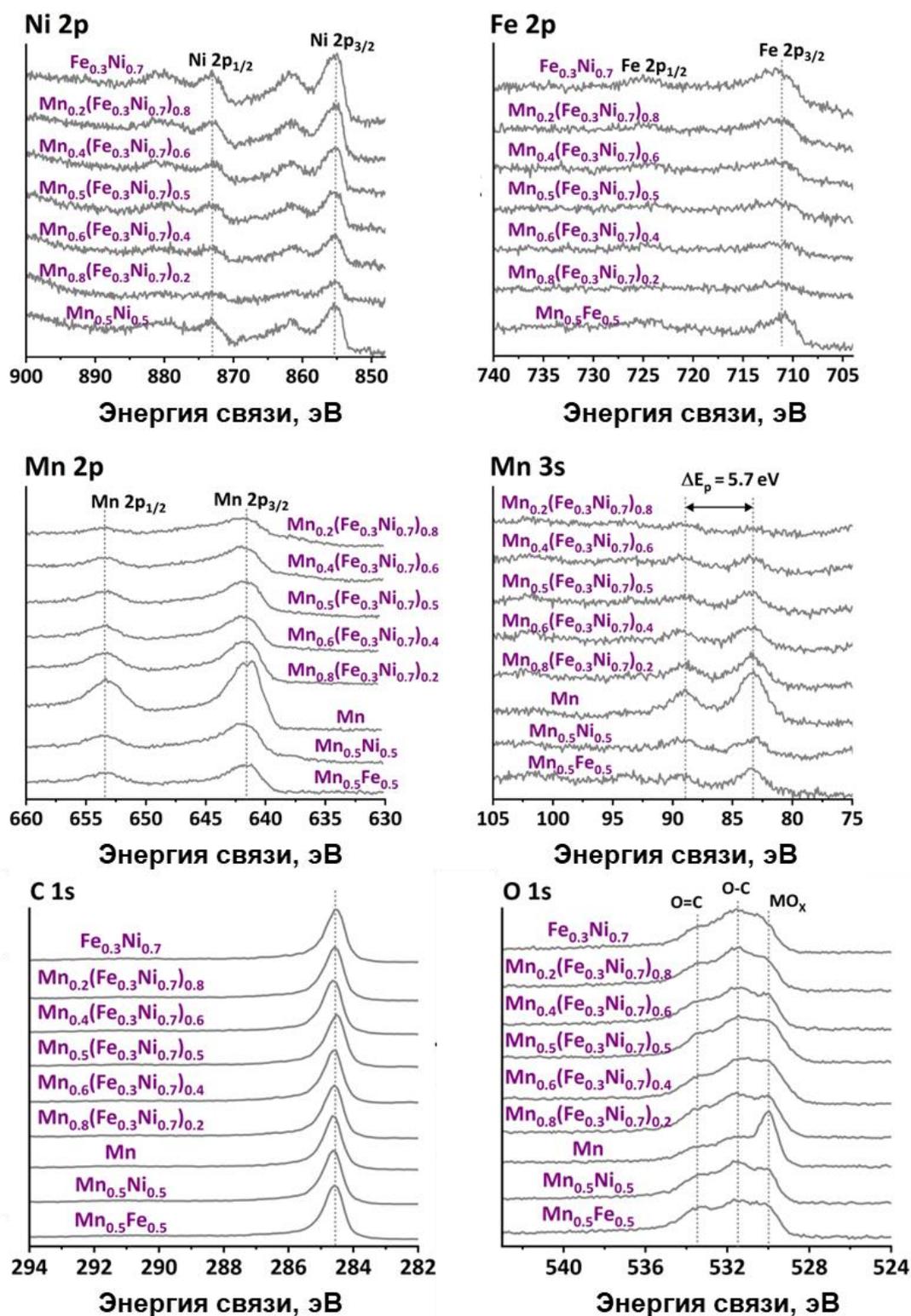


Рисунок 4.28 – РФЭ-спектры областей Ni2p, Fe2p, Mn2p, Mn3s, C1s и O1s для некоторых одно-, двух- и трехкомпонентных оксидных образцов MnFeNi/МУНТ-Ох

4.4.2. Электрокаталитические свойства одно-, двух- и трехкомпонентных оксидных образцов MnFeNi/МУНТ-Ох в РВК и РОВ

Электрокаталитическую активность оксидных образцов серии MnFeNi/МУНТ-Ох в реакциях электровосстановления кислорода и электроокисления воды исследовали методом

вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала при скорости вращения электрода 1600 об/мин. На Рисунке 4.29 (а, б) представлены ЛВА, полученные для набора оксидных образцов $Mn_x(Fe_{0.3}Ni_{0.7})_{1-x}/МУНТ-Ох$, $Fe_{0.3}Ni_{0.7}/МУНТ-Ох$ и $Mn/МУНТ-Ох$, зарегистрированные в областях потенциалов РОВ и РВК, соответственно. Среди всех исследованных образцов, $Fe_{0.3}Ni_{0.7}/МУНТ-Ох$ показал наименьшее перенапряжение в РОВ. При увеличении содержания Mn в составе трехкомпонентных оксидных образцов перенапряжение РОВ увеличивается. В то же время образец $Mn_{0.8}(Fe_{0.3}Ni_{0.7})_{0.2}/МУНТ-Ох$ продемонстрировал значительно более высокую активность в РОВ, чем $Mn/МУНТ-Ох$. Это позволяет сделать вывод о том, что $Fe_{0.3}Ni_{0.7}$ действительно является активным компонентом для РОВ, и что введение Mn, по-видимому, приводит к снижению доступности активных центров РОВ, что и приводит к снижению активности РОВ. Вместе с тем с ростом содержания Mn (Mn:($Fe_{0.3}Ni_{0.7}$) от 1:1 до 4:1) наблюдается явное усиление РВК активности и более высокие значения плотности тока, ограниченного диффузией, чем только для образцов $Mn/МУНТ-Ох$ или $Fe_{0.3}Ni_{0.7}/МУНТ-Ох$. Для исследования наблюдаемых синергетических взаимодействий между Mn, Fe и Ni в составе трехкомпонентных оксидных систем была протестирована активность в РОВ и РВК одно- (Fe, Ni и Mn/МУНТ-Ох) и двухкомпонентных оксидных (Mn_xFe_{1-x} и $Mn_xNi_{1-x}/МУНТ-Ох$) образцов (Рисунок 4.30). Полученные параметры активности $E_{РОВ}$, $E_{РВК}$ и ΔE представлены на Рисунке 4.31 и Таблице 4.8.

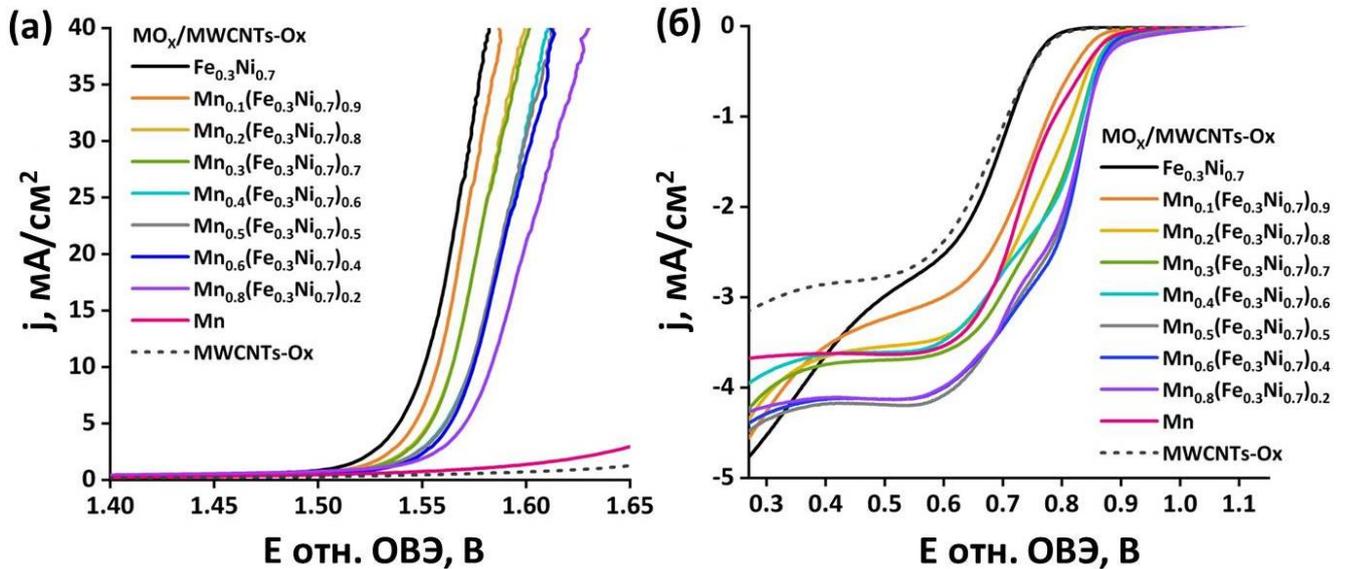


Рисунок 4.29 – ЛВА для оксидных образцов $Mn_x(Fe_{0.3}Ni_{0.7})_{1-x}/МУНТ-Ох$, соответствующие областям потенциалов (а) – РОВ и (б) – РВК. Вольтамперограммы зарегистрированы в насыщенном кислороде 0.1 М растворе КОН при скорости изменения потенциала 5 мВ/с и скорости вращения электрода 1600 об/мин

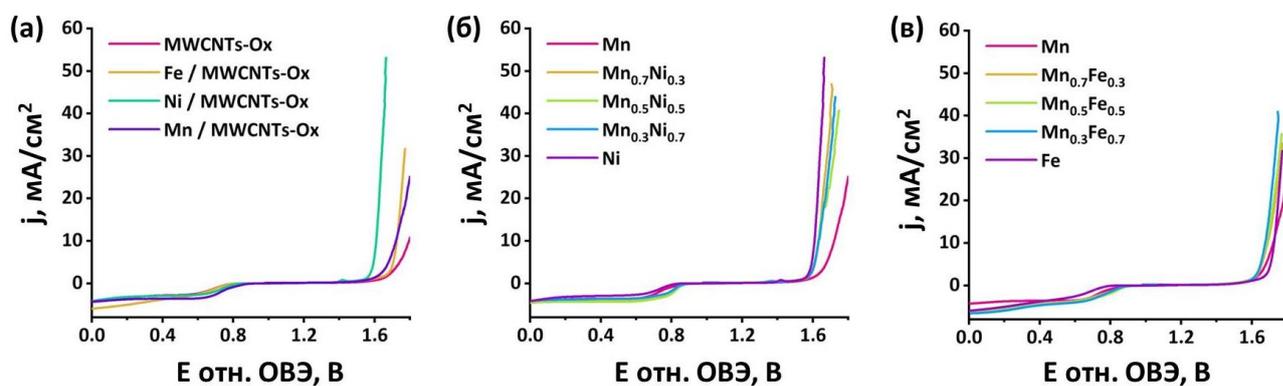


Рисунок 4.30 – ЛВА для оксидных образцов: (а) – Fe, Ni и Mn/МУНТ-Ох, (б) – Mn_xNi_{1-x} /МУНТ-Ох и (в) – Mn_xFe_{1-x} /МУНТ-Ох, зарегистрированные в насыщенном кислородом 0.1 М растворе КОН при скорости изменения потенциала 5 мВ/с и скорости вращения электрода 1600 об/мин

Таблица 4.8 – Параметры активности одно-, двух- и трехкомпонентных оксидных образцов MnFeNi/МУНТ-Ох, полученные из данных ЛВА. Представлены средние значения, записанные в ходе 4-х независимых экспериментов

Образец	$E_{РОВ}$ при $+10 \text{ mA/cm}^2$, В	$E_{РВК}$ при -1 mA/cm^2 , В	ΔE , В
МУНТ-Ох	1.78	0.71	1.07
Fe	1.73	0.72	1.01
Ni	1.61	0.75	0.86
Mn	1.72	0.79	0.93
$Fe_{0.3}Ni_{0.7}$	1.55	0.72	0.83
$Fe_{0.5}Ni_{0.5}$	1.55	0.71	0.84
$Fe_{0.7}Ni_{0.3}$	1.56	0.71	0.85
$Mn_{0.3}Ni_{0.7}$	1.63	0.83	0.80
$Mn_{0.5}Ni_{0.5}$	1.63	0.84	0.79
$Mn_{0.7}Ni_{0.3}$	1.63	0.84	0.79
$Mn_{0.3}Fe_{0.7}$	1.68	0.82	0.86
$Mn_{0.5}Fe_{0.5}$	1.68	0.84	0.84
$Mn_{0.7}Fe_{0.3}$	1.69	0.83	0.86
$Mn_{0.1}(Fe_{0.3}Ni_{0.7})_{0.9}$	1.56	0.78	0.78
$Mn_{0.2}(Fe_{0.3}Ni_{0.7})_{0.8}$	1.56	0.82	0.74
$Mn_{0.3}(Fe_{0.3}Ni_{0.7})_{0.7}$	1.56	0.82	0.74
$Mn_{0.4}(Fe_{0.3}Ni_{0.7})_{0.6}$	1.57	0.83	0.74
$Mn_{0.5}(Fe_{0.3}Ni_{0.7})_{0.5}$	1.57	0.84	0.73
$Mn_{0.6}(Fe_{0.3}Ni_{0.7})_{0.4}$	1.57	0.84	0.73
$Mn_{0.8}(Fe_{0.3}Ni_{0.7})_{0.2}$	1.58	0.84	0.74

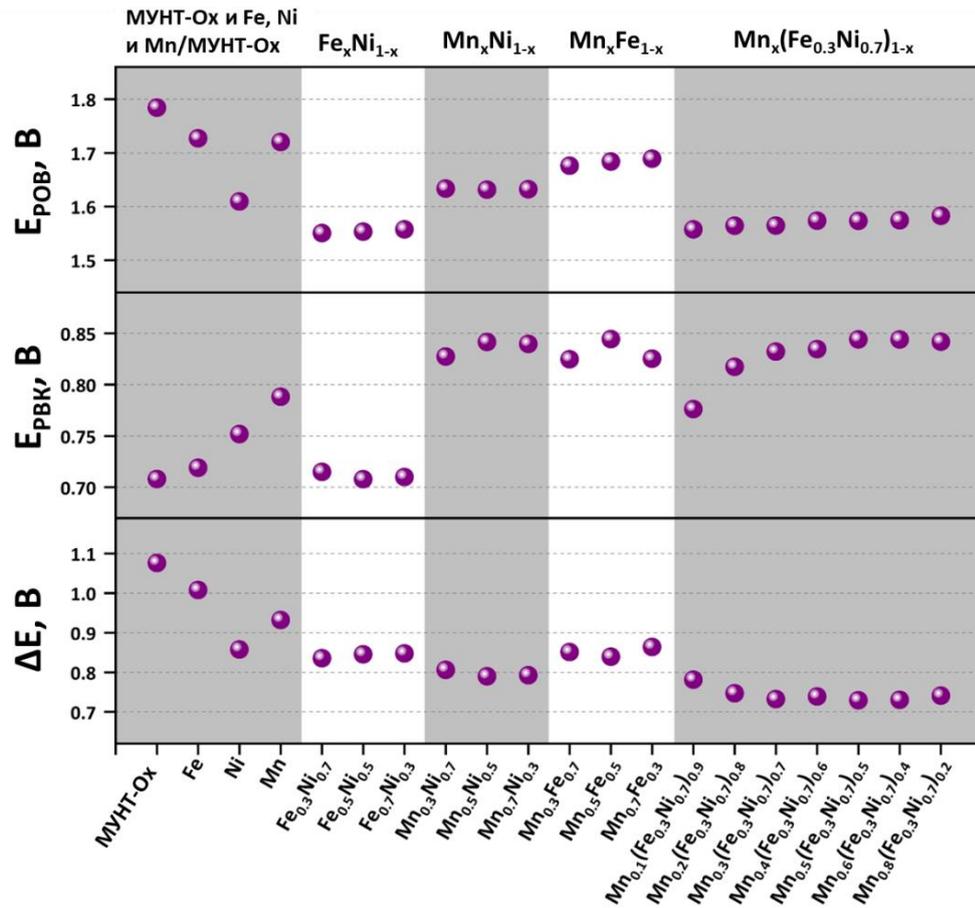


Рисунок 4.31 – Изменение параметров активности $E_{РОВ}$, $E_{РВК}$ и ΔE для Mn:Fe:Ni/МУНТ-Ох в зависимости от состава, полученные из ЛВА. Измерения проводились в насыщенном кислороде 0.1 М растворе КОН при скорости изменения потенциала 5 мВ/с и скорости вращения электрода 1600 об/мин

Как показано на Рисунке 4.31 (верхний ряд), все образцы из серии Fe_xNi_{1-x} катализаторов, а также $Mn_x(Fe_{0.3}Ni_{0.7})_{1-x}$ с $x \leq 0.6$, продемонстрировали самые низкие значения $E_{РОВ}$ (1.55–1.57 В по сравнению с ОВЭ), что выражается в их более высокой РОВ активности. Что касается активности в РВК, то очевидно, что Mn-содержащие образцы имеют более высокую РВК активность, чем образцы без Mn (Рисунок 4.30, средний ряд). Кроме того, двухкомпонентные оксидные образцы составов Mn_xFe_{1-x} и Mn_xNi_{1-x} продемонстрировали значительное повышение активности по сравнению с любым из однокомпонентных оксидных композитов. Наибольшую активность в РВК показали катализаторы $Mn_x(Fe_{0.3}Ni_{0.7})_{1-x}$, Mn_xFe_{1-x} и Mn_xNi_{1-x} с $x \geq 0.5$, для которых значения $E_{РВК}$ находятся в диапазоне от 0.82 до 0.84 В, относительно ОВЭ. Бифункциональный параметр ΔE показан для каждого образца на Рисунке 4.31 (нижний ряд). Эталонный по РОВ активности композит $Fe_{0.3}Ni_{0.7}/МУНТ-Ох$ показал значение ΔE , равное 0.83 В. Введение Mn привело к явному снижению значений ΔE (на 90–100 мВ) для трехкомпонентных оксидных образцов $Mn_x(Fe_{0.3}Ni_{0.7})_{1-x}$ с x от 0.2 до 0.8. Данные значения превосходят значения ΔE для всех исследованных образцов из разных серий

катализаторов, рассмотренных в диссертационной работе. В дополнение к этому было проведено сравнение бифункциональной активности оксидных образцов $Mn_x(Fe_{0.3}Ni_{0.7})_{1-x}/МУНТ-Оx$ с катализаторами на основе благородных металлов. Для этого в аналогичных условиях было проведено тестирование коммерческих образцов Pt (смешанная с сажей, 20 масс.%), IrO_2 и RuO_2 (Sigma-Aldrich). В Таблице 4.9 представлено сравнительное исследование высокоактивных бифункциональных электрокатализаторов, описанных в литературе, с материалами, полученными и исследованными в данной работе. Для корректного сравнения бифункциональной активности различных образцов использовали параметр ΔE , вычисленный как разница между $E_{РОВ}$ (при $+10 \text{ mA/cm}^2$) и потенциалом полуволны РВК ($E_{1/2}$).

Таблица 4.9 – Сравнение бифункциональной активности (в насыщенном кислороде 0.1 М растворе KOH) наиболее активных образцов $Mn_{0.5}(Fe_{0.3}Ni_{0.7})_{0.5}/МУНТ-Оx$ и $Fe_{0.3}Ni_{0.3}Co_{0.4}/МУНТ-Оx$ с различными высокоактивными катализаторами, представленными в литературе

Образец	$E_{РОВ}$ при 10 mA/cm^2 , В	$E_{1/2}$, В	ΔE ($E_{РОВ} - E_{1/2}$), В	Ссылка
$Mn_{0.5}(Fe_{0.3}Ni_{0.7})_{0.5}/МУНТ-Оx$	1.57	0.81	0.76	[232]
$Fe_{0.3}Ni_{0.3}Co_{0.4}/МУНТ-Оx$	1.59	0.67	0.80	[225]
20 масс.%Pt/C	1.82	0.83	0.99	[232]
IrO_2	1.73	0.63*	1.10	[232]
RuO_2	1.59	0.82*	0.77	[232]
Co/N-C	1.61	0.80	0.80	[218]
Fe/N-C	1.59	0.83	0.76	[218]
$Co_3O_4/N-rGO$	1.54	0.83	0.71	[235]
$Co_3O_4/CNTs$	1.55	0.83	0.72	[236]
Cs-MnO _x	1.65	0.87**	0.78	[220]
Fe-N-C/NiFe	1.54	0.79**	0.75	[219]
$CoMn_2O_4/rGO$	1.67	0.75**	0.92	[237]
$CoMn_2O_4/N-rGO$	1.66	0.80**	0.86	[237]
MnO_2 допированный Fe	1.89	0.72	1.17	[238]
Co_3O_4 допированный Mn	1.65	0.81**	0.84	[239]

* Определено при плотности тока -1 mA/cm^2

** Определено при плотности тока -3 mA/cm^2

Сравнительное исследование показало, что наблюдаемое значения ΔE для оксидного образца $Mn_{0.5}(Fe_{0.3}Ni_{0.7})_{0.5}/МУНТ-Оx$ превосходит соответствующие значение для коммерческих катализаторов на основе благородных металлов, а также является одним из самых низких на сегодняшний день из представленных в литературе для катализаторов, не содержащих благородных металлов и работающих в щелочной среде [219; 220; 235; 236]. Низкие значения ΔE для трехкомпонентных оксидных образцов $Mn_x(Fe_{0.3}Ni_{0.7})_{1-x}/МУНТ-Оx$ с $x=0.5$ и 0.6 являются следствием сильного синергетического вклада от объединения нескольких металлов в единой оксидной системе и правильно подобранного углеродного носителя. Так, синергетический эффект связан с присутствием в катализаторе центров, которые одновременно характеризуются высокой активностью в РОВ ($Fe_{0.3}Ni_{0.7}$ оксидные наночастицы) и РВК (Mn-содержащие оксидные наночастицы).

Низкие перенапряжения РВК вместе с усиленными токами, ограниченными диффузией, свидетельствуют о том, что восстановление кислорода до OH^- по 4-х электронному пути будет благоприятнее в случае оксидных образцов $Mn_x(Fe_{0.3}Ni_{0.7})_{1-x}/МУНТ-Оx$ с $x=0.5$ и 0.6 . Для подтверждения этой гипотезы было проведено исследование селективности в отношении РВК всех полученных композитов $Mn_x(Fe_{0.3}Ni_{0.7})_{1-x}/МУНТ-Оx$ в зависимости от приложенного потенциала (Рисунок 4.32 (а)) и доли марганца (x) в катализаторе (Рисунок 4.32 (б)).

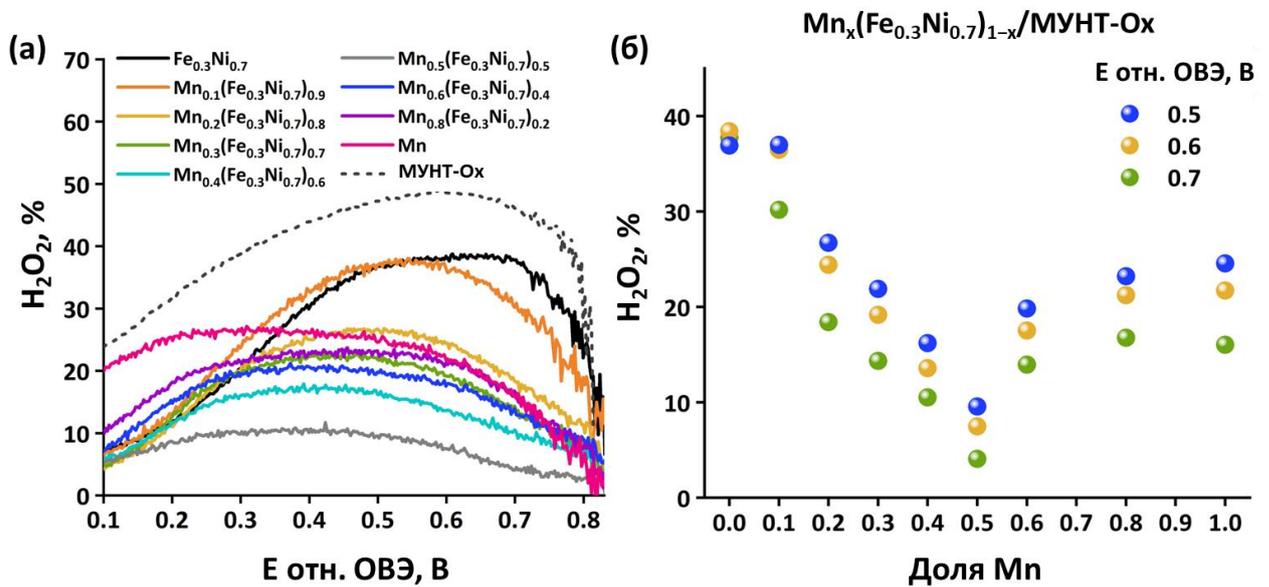


Рисунок 4.32 – Выход пероксида водорода (H_2O_2 , %) для оксидных катализаторов $Mn_x(Fe_{0.3}Ni_{0.7})_{1-x}/МУНТ-Оx$ в зависимости от: (а) – приложенного потенциала; (б) – доли Mn (x) в образцах $Mn_x(Fe_{0.3}Ni_{0.7})_{1-x}/МУНТ-Оx$ при приложенных потенциалах 0.5-0.7 В относительно ОБЭ. Выход пероксида водорода рассчитывали из экспериментальные кривых, полученных с вращающегося дискового электрода с кольцом, зарегистрированных при скорости изменения потенциала 5 мВ/с и потенциале кольцевого электрода 0.4 В относительно $Ag|AgCl|KCl$ (3 М)

Наиболее высокие значения выхода пероксида водорода (более 35%) наблюдались для образцов с содержанием Mn, близким или равным нулю, а именно $\text{Fe}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}$ и $\text{Mn}_{0.1}(\text{Fe}_{0.3}\text{Ni}_{0.7})_{0.9}/\text{МУНТ-Ох}$. При увеличении доли Mn от 0.1 до 0.5 выход H_2O_2 уменьшается и в случае образца $\text{Mn}_{0.5}(\text{Fe}_{0.3}\text{Ni}_{0.7})_{0.5}/\text{МУНТ-Ох}$ составляет менее 10%, что очень мало для катализаторов, не содержащих благородных металлов, и на углеродном носителе, не модифицированном азотом. Однако дальнейшее увеличение Mn привело к росту выхода пероксида водорода, достигая значений, близких к 20%, при $x = 0.8$. Как показано на Рисунке 4.32 (б), аналогичная тенденция наблюдалась при приложении потенциалов 0.5, 0.6 и 0.7 В по сравнению с ОБЭ.

Таким образом, повышенная бифункциональная активность и селективность катализаторов $\text{Mn}_x(\text{Fe}_{0.3}\text{Ni}_{0.7})_{1-x}/\text{МУНТ-Ох}$ с $x = 0.4-0.6$ связана с присутствием различных оксидных фаз, которые, с одной стороны, обеспечивают материал разнообразием активных центров, а с другой – могут индуцировать электронные эффекты, способствующие адсорбции промежуточных продуктов реакции и их преобразованию (более высокая скорость реакции) с дополнительным улучшением электропроводности.

4.4.3. Бифункциональная стабильность оксидных образцов $\text{Mn}_x(\text{Fe}_{0.3}\text{Ni}_{0.7})_{1-x}/\text{МУНТ-Ох}$

Исследования бифункциональной стабильности было проведено с использованием хронопотенциометрического протокола 2 на примере оксидного образца $\text{Mn}_{0.5}(\text{Fe}_{0.3}\text{Ni}_{0.7})_{0.5}/\text{МУНТ-Ох}$, характеризующегося лучшей бифункциональной активностью и селективностью. На Рисунке 4.33 (а) (зеленый) показано изменение перенапряжения, наблюдаемое во время РВК и РОВ, в зависимости от времени. Для сравнения проведено измерение с использованием хронопотенциометрического протокола 1 (Рисунок 4.33 (а) (синий и желтый, соответственно)). Показаны только данные, записанные в течение последних 10 секунд каждого шага плотности тока в последовательности, чтобы исключить емкостные эффекты. Первоначально измеренные потенциалы РВК и РОВ хорошо согласовывались со значениями, наблюдаемыми в тестах активности ($E_{\text{РВК}} = 0.84$ В и $E_{\text{РОВ}} = 1.57$ В) как для бифункционального РВК/РОВ, так и для независимых тестов стабильности РВК и РОВ.

Перенапряжение РВК возрастало с течением времени в случае бифункционального теста стабильности РВК/РОВ, тогда как катализатор продемонстрировал значительно более стабильное поведение во время теста, соответствующего только РВК, предполагая, что дезактивация, наблюдаемая в первом случае, связана с необратимым изменением активных центров РВК вовремя РОВ. В случае РОВ различия между наблюдаемыми потенциалами РОВ можно объяснить частичным покрытием поверхности электрода пузырьками кислорода, ограничивающими доступ реакционной среды [240]. Существенная потеря активности в РВК

указывает на плохую обратимость РВК/РОВ катализатора, что, очевидно, препятствовало бы его использованию в качестве единой каталитической пленки для двух реакций.

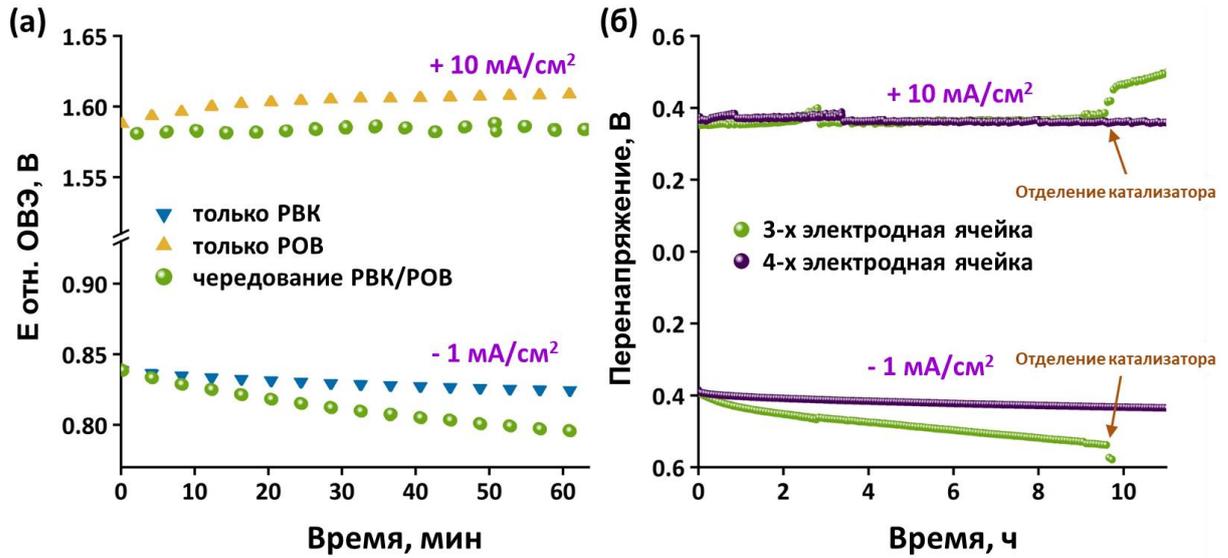


Рисунок 4.33 – Бифункциональная стабильность РВК/РОВ образца $Mn_{0.5}(Fe_{0.3}Ni_{0.7})_{0.5}/MUNT-Ox$, определенная с использованием: (а) – хронопотенциометрического протокола 1, состоящего из чередования потенциалов от -1 до 0 mA/cm^2 (синий) и от 0 до $+10$ mA/cm^2 (желтый) или хронопотенциометрического протокола 2, состоящего из чередования потенциалов от -1 до $+10$ mA/cm^2 (зеленый) с интервалом в 2 минуты в течение 60 минут. Потенциалы, измеренные при 0 mA/cm^2 не показаны; (б) – хронопотенциометрического протокола 2 и 3 с использованием трех- (зеленый) и четырехэлектродной (бордовый) ячеек, соответственно, в течение 10 часов. Все измерения проводились в насыщенном кислороде 0.1 М растворе КОН при скорости вращения электрода 1600 об/мин

Чтобы предотвратить необратимое изменение активных центров РВК во время РОВ, мы использовали четырехэлектродную ячейку, объединяющую два одинаково модифицированных катализатором рабочих электрода в одном устройстве с помощью релейного переключателя (протокол 3). Таким образом, РВК и РОВ протекают на двух независимых электродах, что позволяет использовать $Mn_{0.5}(Fe_{0.3}Ni_{0.7})_{0.5}/MUNT-Ox$ в качестве катализатора в двухслойной обратимой системе РВК/РОВ без воздействия отдельных пленок катализатора для обеих реакций. Тест на стабильность был повторен и проведен в общей сложности в течение 10 часов с использованием как трех-, так и четырехэлектродной ячейки для сравнения. Как показано на Рисунке 4.33 (б) (бордовый), увеличение перенапряжения РВК, наблюдаемое для $Mn_{0.5}(Fe_{0.3}Ni_{0.7})_{0.5}/MUNT-Ox$, было снижено, и для обоих электродов были получены более стабильные отклики, тем самым демонстрируя возможность использования этого высокоактивного материала для изготовления каталитических пленок РОВ и РВК в двухслойном бифункциональном кислородном электроде.

Таким образом, предложенная в данной части работы стратегия, основанная на включении частиц оксида Mn, активных в РВК, в высокоактивный РОВ катализатор на основе смешанных оксидных $\text{Fe}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}$ наночастиц, закрепленных в структуре окисленных МУНТ, позволила повысить РВК-активность трехкомпонентного оксидного композитного материала при сохранении его высокой РОВ активности. Трехкомпонентный оксидный катализатор оптимального состава ($\text{Mn}_{0.5}(\text{Fe}_{0.3}\text{Ni}_{0.7})_{0.5}/\text{МУНТ-Оx}$) продемонстрировал наиболее низкие перенапряжения РВК/РОВ среди всех исследованных в работе образцов с значением $\Delta E = 0.73$ В, что также заметно ниже, чем для катализаторов на основе благородных металлов и большинства описанных в литературе бифункциональных электрокатализаторов. Кроме того, данный образец показал высокую селективность по пути 4-х электронного восстановления кислорода до ОН с выходом пероксида водорода менее 10%. Результаты исследования стабильности оптимизированного катализатора в 4-х электродной ячейке позволяют говорить о возможности его практического применения в качестве электродного материала для обратимых кислородных электродов в устройствах преобразования энергии, таких как обратимые электролизеры/топливные элементы и перезаряжаемые металл-воздушные батареи.

4.5. Заключение к главе 4

В четвертом разделе представлено систематическое исследование серий образцов на основе одно – (Fe, Co, Ni, Mn), двух – ($\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$, $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$, $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}$, $\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}$, $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$) и трехкомпонентных ($\text{Co}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{1-x}$ и $\text{Mn}_x(\text{Fe}_{0.3}\text{Ni}_{0.7})_{1-x}$) оксидных наночастиц, нанесенных на окисленные МУНТ, в качестве бифункциональных электрокатализаторов РВК/РОВ. Исследование влияния функционализации МУНТ кислород- и азотсодержащими группами на бифункциональную активность продемонстрировано на примере оксидных образцов FeCo состава. Образцы электрокатализаторов были получены методом пропитки по влагоемкости (N-)МУНТ-Оx водными растворами солей соответствующих металлов с заданной концентрацией. Общее содержание металлов во всех образцах составило около 14 масс.%. Исследование электрокаталитической активности в РВК и РОВ всех полученных одно-, двух- и трехкомпонентных оксидных систем, а также коммерческих катализаторов (20 масс.% Pt/C, IrO_2 и RuO_2) в качестве образцов сравнения было проведено в аналогичных условиях в модельном трехэлектродном реакторе в насыщенном кислородом 0.1 М растворе КОН при скорости изменения потенциала 5 мВ/с и скорости вращения электрода 1600 об/мин. Значения потенциалов $E_{\text{РВК}}$ и $E_{\text{РОВ}}$, рассчитанные при плотности тока -1 mA/cm^2 и $+10$ mA/cm^2 , использовали для оценки активности образцов в РВК и РОВ, соответственно. Результаты исследования электрокаталитических характеристик всех изученных систем показаны на Рисунке 4.34.

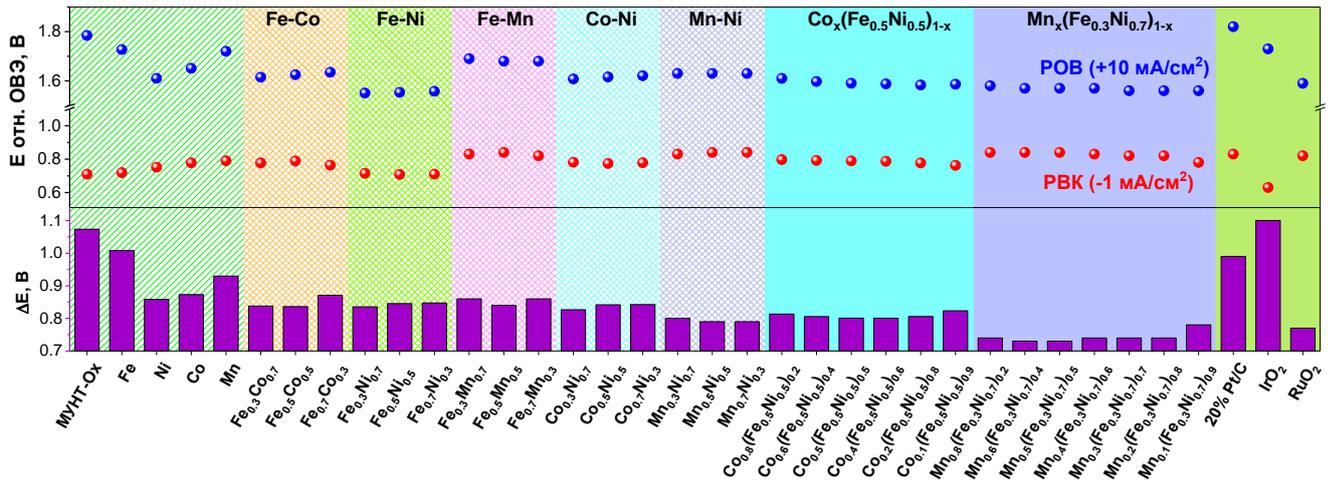


Рисунок 4.34 – Параметры активности $E_{\text{РВК}}$, $E_{\text{РОВ}}$ и $\Delta E = E_{\text{РОВ}} - E_{\text{РВК}}$ для одно-, двух и трехкомпонентных оксидных образцов Fe:Co:Ni:Mn/МУНТ-Ох различного состава и образцов коммерческих катализаторов (20 масс.% Pt/C, IrO₂ и RuO₂), полученные из ЛВА

Проведенное исследование показало, что однокомпонентные оксидные образцы характеризуются различной активностью в РВК и РОВ, превышающей активность исходных МУНТ-Ох. Образцы Co и Mn/МУНТ-Ох продемонстрировали наилучшую РВК активность, обеспечив потенциал 0.78 и 0.79 В относительно ОВЭ, соответственно, при плотности тока -1 мА/см². В то же время наиболее высокую активность в РОВ имели образцы Ni и Co/МУНТ-Ох (1.61 и 1.65 В относительно ОВЭ, соответственно, при плотности тока +10 мА/см²). Системы на основе двухкомпонентных оксидных образцов (Fe_xCo_{1-x}, Fe_xNi_{1-x}, Fe_xMn_{1-x}, Mn_xNi_{1-x}, Co_xNi_{1-x}, где x = 0.3 – 0.7) с соотношением металлов близким к 1, продемонстрировали наиболее высокую бифункциональную активность РВК/РОВ, превышающую активность однокомпонентных систем. В РВК наибольший потенциал при плотности тока -1 мА/см² показали Co- и Mn-содержащие оксидные системы, в то время как образцы FeNi серии (Fe_{0.3}Ni_{0.7} и Fe_{0.5}Ni_{0.5}) имели лучшую РОВ активность ($E_{\text{РОВ}} = 1.55$ В при плотности тока +10 мА/см²) среди всех исследуемых одно-, двух- и трехкомпонентных оксидных катализаторов.

Исследование электрокаталитической активности оксидных образцов Co_x(Fe_{0.5}Ni_{0.5})_{1-x} и Mn_x(Fe_{0.3}Ni_{0.7})_{1-x}/МУНТ-Ох (где x = 0.1–0.8) позволило установить, что для трехкомпонентных катализаторов характерна более высокая бифункциональная активность РВК/РОВ с точки зрения разности потенциалов $E_{\text{РОВ}}(+10 \text{ мА/см}^2)$ и $E_{\text{РВК}}(-1 \text{ мА/см}^2)$ по сравнению с одно- и двухкомпонентными оксидными системами. Среди исследуемых серий трехкомпонентных оксидных катализаторов образцы с соотношением Co:(Fe_{0.5}Ni_{0.5}) и Mn:(Fe_{0.3}Ni_{0.7}) близким к 1, показали как наилучшую бифункциональную активность ($\Delta E = 0.80$ В и 0.73 В, соответственно), так и селективность в отношении 4-х электронного восстановления O₂ до OH⁻ с выходом

пероксида водорода 17 и 10%, соответственно. Кроме того, полученное значение ΔE для оксидного образца $Mn_{0.5}(Fe_{0.3}Ni_{0.7})_{0.5}/МУНТ-Ох$ превосходит соответствующие значения для коммерческих катализаторов на основе благородных металлов, а также является одним из самых низких на сегодняшний день из представленных в литературе для катализаторов, не содержащих благородных металлов и работающих в щелочной среде.

Наблюдаемые тенденции в электрокаталитической активности оксидных образцов $Fe:Co:Ni:Mn/МУНТ-Ох$ в зависимости от состава можно связать с различиями в структуре и типе присутствующих оксидных фаз, а также в размере частиц (Рисунок 4.35).

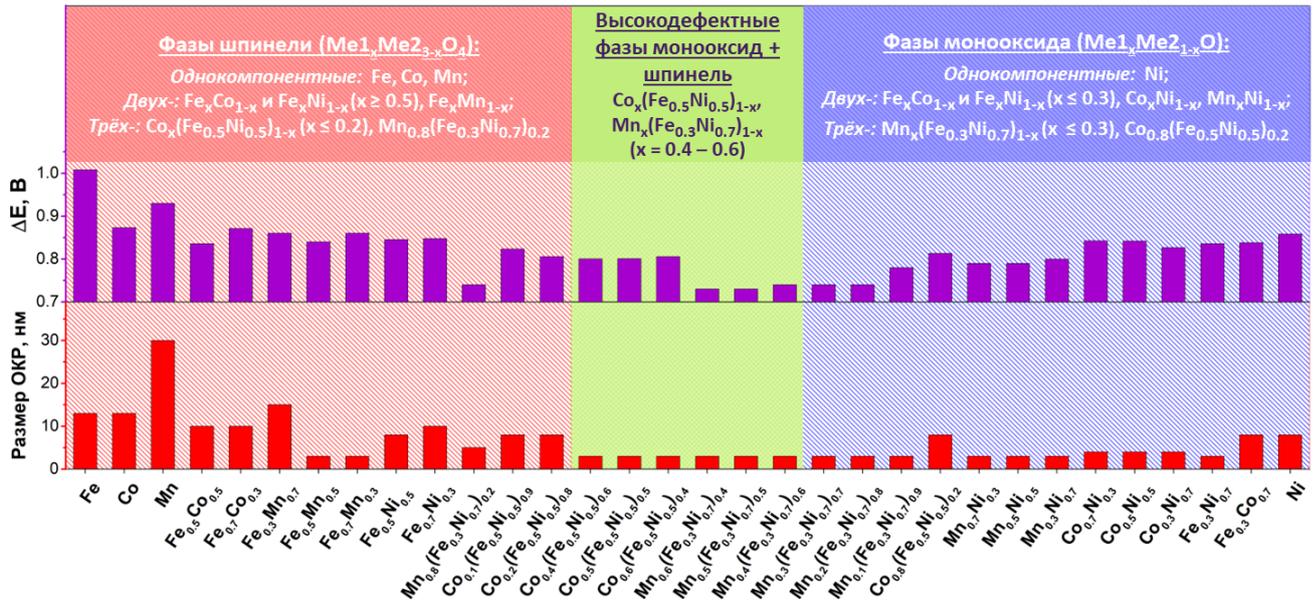


Рисунок 4.35 – Параметр бифункциональной активности ΔE для одно-, двух- и трехкомпонентных оксидных образцов $Fe:Co:Ni:Mn/МУНТ-Ох$ в зависимости от фазового состава и размера ОКР оксидных частиц

Исследование, проведенное методом РФА для однокомпонентных оксидных образцов, показало, что Fe- и Co-содержащие катализаторы представлены фазами Fe_3O_4 и Co_3O_4 со структурой кубической шпинели (Fd-3m), образец Mn/МУНТ-Ох – фазой Mn_3O_4 со структурой тетрагональной шпинели (I41/amd), а образец Ni/МУНТ-Ох фазой NiO (кубическая Fm-3m). Вместе с тем было выявлено, что в зависимости от состава и соотношения металлов в двух- и трехкомпонентных оксидных образцах наблюдается преобладание либо шпинельных или монооксидных фаз, либо образование высокодефектных структур с наличием обеих фаз. При этом наиболее активные образцы из трехкомпонентных серий $Co_x(Fe_{0.5}Ni_{0.5})_{1-x}/МУНТ-Ох$ и $Mn_x(Fe_{0.3}Ni_{0.7})_{1-x}/МУНТ-Ох$ с $x = 0.4-0.6$ представлены смесью высокодефектных шпинельных и монооксидных фаз с размером ОКР менее 3 нм, однако структуры и составы этих фаз для данных образцов отличаются. В то же время методом ПЭМ показано, что размер и локализация оксидных частиц зависят от состава образца. Так, для однокомпонентных оксидных Fe- и

Со-содержащих образцов характерно распределение частиц в основном внутри каналов МУНТ-Ох (62 и 76%, соответственно), а средний размер оксидных частиц коррелирует с внутренним диаметром нанотрубок (около 4 нм). Средний размер оксидных частиц на поверхности МУНТ-Ох составляет 11-15 нм. В образце Ni/МУНТ-Ох оксидные частицы в равной степени локализованы внутри каналов и на поверхности МУНТ-Ох и имеют средний размер 4-6 нм. Для оксидного образца Mn/МУНТ-Ох наблюдается распределение частиц преимущественно на поверхности нанотрубок (81%) со средним размером 36 нм. В случае двухкомпонентных образцов локализация оксидных частиц в основном происходит внутри каналов МУНТ-Ох (62-77%). При этом оксидные наночастицы, распределенные на поверхности нанотрубок, имеют более высокую дисперсность (8-10 нм) по сравнению с однокомпонентными системами. Анализ трехкомпонентных оксидных систем, выполненный с помощью метода ПЭМ, позволил установить, что для образца $\text{Co}_{0.5}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{0.5}/\text{МУНТ-Ох}$ наблюдается как более высокая дисперсность оксидных частиц, так и их большее содержание внутри каналов МУНТ-Ох по сравнению с более электрокаталитически активным $\text{Mn}_{0.5}(\text{Fe}_{0.3}\text{Ni}_{0.7})_{0.5}/\text{МУНТ-Ох}$. Таким образом, можно предположить, что хотя дисперсность и тип локализации оксидных частиц в структуре нанотрубок имеют важную роль, определяющим для бифункциональной активности фактором является элементный и фазовый состав образцов.

Выявлено, что функциональный состав нанотрубок также оказывает влияние на бифункциональную активность МУНТ и полученных на их основе оксидных систем. Так, введение азота в структуру нанотрубок улучшает их электрокаталитические свойства в РВК и РОВ. В то же время использование в качестве носителя МУНТ, модифицированных кислород- и азотсодержащими группами, приводит к уменьшению размера оксидных $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ частиц на их поверхности с 10 до 5 нм по сравнению с МУНТ-Ох. Как следствие, высокая дисперсность оксидных FeCo частиц и наличие азотсодержащих групп, активных в РВК, позволяет увеличить бифункциональную активность с $\Delta E = 0.83$ В для образца $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}/\text{МУНТ-Ох}$ до $\Delta E = 0.77$ В для $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}/\text{N}(6\%)\text{-МУНТ-Ох}$.

Исследование бифункциональной стабильности позволило установить, что наиболее активные двух- и трёхкомпонентные оксидные электрокатализаторы имеют высокую стабильность (2-14 часов) при исследовании в лабораторных условиях в 0.1 М растворе КОН. Вместе с тем катализатор $\text{Fe}_{0.4}\text{Co}_{0.6}/\text{МУНТ-Ох}$ показал долговременную циклическую стабильность в условиях приближенных к режиму работы Zn-воздушных батарей (6 М КОН) без изменения потенциала РВК и РОВ после 400 циклов заряда/разряда (67 часов) при плотности тока ± 15 mA/cm^2 . Высокая каталитическая стабильность электрокатализаторов связана с локализацией большинства оксидных наночастиц внутри каналов МУНТ, которые защищают их от растворения в ходе циклических испытаний.

Выводы

1. Серии моно-, би- и триметаллических катализаторов синтеза МУНТ, содержащих 40 масс.% активного компонента (Fe, Co, Ni и Mo) и Al_2O_3 в качестве носителя, были получены по методу Пекини. Показано, что состав активного компонента оказывает значительное влияние как на активность катализаторов, так и на структурные характеристики и дефектность МУНТ. Выявлено, что Fe_2Co катализатор позволяет синтезировать МУНТ с наибольшим выходом (30.2 $\Gamma_{МУНТ}/\Gamma_{к-ра}$). Полученные МУНТ характеризуются высокой чистотой, узким распределением по диаметру и относительно низкой дефектностью.

2. Методом *in situ* РФА изучены особенности формирования и активации Fe_2Co катализатора в условиях синтеза N-МУНТ в присутствии различных концентраций аммиака (2-8 об.%). Показано, что независимо от содержания аммиака в реакционной смеси, в ходе активации катализатора происходит восстановление частиц активного компонента с образованием $FeCo$ сплава с размером ОКР 10 нм.

3. Установлено, что увеличение концентрации аммиака приводит к росту содержания азота в N-МУНТ (0.2-0.9 ат.%) и обеспечивает формирование бамбукообразной структуры нанотрубок. Окислительная обработка МУНТ и N-МУНТ позволяет модифицировать их структуру кислородсодержащими группами и контролировать текстурные характеристики и дефектность, что важно для создания эффективных электрокатализаторов на основе МУНТ.

4. Изучены закономерности формирования композитных материалов на основе Fe, Co, Ni, Mn оксидных наночастиц и (N-)МУНТ-Ох. Показано, что в зависимости от состава и соотношения металлов в двух- и трехкомпонентных оксидных образцах наблюдается преобладание либо шпинельных/монооксидных фаз, либо образование высокодефектных структур с наличием обеих фаз. Размер и распределение оксидных частиц в структуре МУНТ зависит от типа и соотношения металлов в составе катализатора, а также функционального состава и дефектности нанотрубок.

5. Установлено, что системы на основе двух- и трёхкомпонентных оксидных наночастиц, нанесенных на МУНТ-Ох, имеют более высокую активность в РВК/РОВ в 0.1 М растворе КОН по сравнению с однокомпонентными образцами. Лучшая бифункциональная активность среди всех исследованных образцов, включая коммерческие катализаторы на основе благородных металлов, характерна для трёхкомпонентных оксидных систем с соотношением Mn:($Fe_{0.3}Ni_{0.7}$) близким к 1 ($\Delta E = 0.73$ В). Кроме того, $Mn_{0.5}(Fe_{0.3}Ni_{0.7})_{0.5}/МУНТ-Ох$ показал более высокую селективность в отношении восстановления O_2 до OH^- с выходом пероксида водорода

менее 10%. Электрокаталитическая эффективность данных систем обусловлена присутствием высокодефектных монооксидных и шпинельных фаз с размером ОКР менее 3 нм.

6. Выявлено, что бифункциональная активность оксидных $\text{FeCo}/(\text{N-})\text{МУНТ-Ох}$ увеличивается с ростом концентрации азота в носителе и достигает 0.77 В для катализатора, содержащего 0.8 ат.% азота, что связано с более высокой дисперсностью оксидных частиц, а также наличием N-содержащих центров активных в РВК.

7. Показано, что наиболее активные двух- и трёхкомпонентные оксидные электрокатализаторы имеют высокую бифункциональную стабильность (2-14 часов) при исследовании в лабораторных условиях в 0.1 М растворе КОН. Кроме того, катализатор $\text{Fe}_{0.4}\text{Co}_{0.6}/\text{МУНТ-Ох}$ показал долговременную циклическую стабильность в условиях работы Zn-воздушных батарей (6 М КОН) без изменения потенциала РОВ и РВК после 400 циклов заряда/разряда (67 часов) при плотности тока $\pm 15 \text{ мА/см}^2$. Высокая каталитическая стабильность электрокатализаторов связана с локализацией большинства оксидных наночастиц внутри каналов МУНТ, которые защищают их от растворения в ходе циклических испытаний.

Благодарности

Автор диссертации выражает благодарность и глубокую признательность всем коллегам:

- научному руководителю **к.х.н. Казаковой М.А.** за руководство научной работой и оказанную помощь при её подготовке;
- сотрудникам лаборатории **проф. W. Schuhmann**, Ruhr-University Bochum (Германия) за проведение исследований электрокаталитических характеристик (активность, селективность и стабильность) образцов МУНТ, а также одно-, двух- и трехкомпонентных оксидных катализаторов на их основе и ценные консультации по интерпретации результатов;
- **к.х.н. Елумеевой К.В.** за помощь в организации электрохимических исследований, а также ценные дискуссии;
- сотрудникам НТК наноструктурированных углеродных материалов в ИК СО РАН **к.х.н. Кузнецову В.Л., к.х.н. Мосеенкову С.И., Гойдину В.В.** за помощь в организации исследований, посвященных синтезу и окислительной функционализации МУНТ;

Всем сотрудникам, выполнявшим охарактеризование катализаторов с применением различных физико-химических методов исследования:

- **Селютину А.Г.** (*in situ* РФА, ИЯФ СО РАН и РФА, ИК СО РАН);
- **к.х.н. Квон Р.И** (РФЭС, ИК СО РАН);
- **д.х.н. Колесову Б.А.** (КР-спектроскопия, ИНХ СО РАН);
- **к.х.н. Ищенко А.В.** (ПЭМ и ЭДС, ИК СО РАН);
- **к.ф.-м.н. Чувилину А.Л.** (ПРЭМ и СХПЭЭ, Nanogune, Испания);
- **Ефименко Т.Я.** (низкотемпературная адсорбция азота, ИК СО РАН);
- **к.х.н. Жданову А.А.** (РФЛА, ИК СО РАН).

Список сокращений и условных обозначений

- БФ – Батлер-Фольмер
ВДЭ – вращающийся дисковый электрод
ВДЭК – вращающийся дисковый электрод с кольцом
ГЦК – гранцентрированная кубическая решетка
КЛ – Коутецкий-Левич
КПД – коэффициент полезного действия
ЛВА – вольтамперограмма с линейной разверткой потенциала
ЛК – лимонная кислота
МУНТ – многослойные углеродные нанотрубки
МУНТ-Ох – окисленные многослойные углеродные нанотрубки
N-МУНТ – азотированные многослойные углеродные нанотрубки
N-МУНТ-Ох – азотированные и окисленные многослойные углеродные нанотрубки
ОВЭ – обратимый водородный электрод
ОКР – область когерентного рассеяния
ОТЭ – обратимый топливный элемент
ОУНТ – однослойные углеродные нанотрубки
ПАВ – поверхностно-активное вещество
ПК – персональный компьютер
ПРЭМ – просвечивающая растровая электронная микроскопия
ПС – полиспирт
ПЭМ – просвечивающая электронная спектроскопия
ПЭМ ВР – просвечивающая электронная спектроскопия высокого разрешения
РВК – реакция электровосстановления кислорода
РОВ – реакция электроокисления воды
РРГ – регулятор расхода газа
РФА – рентгенофазовый анализ
РФЛА – рентгеноспектральный флуоресцентный анализ
РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
СВЭ – стандартный водородный электрод
СКР – спектроскопия комбинационного рассеяния света
СХПЭЭ – спектроскопия характеристических потерь энергии электронов
ТЭ – топливный элемент
УНТ – углеродные нанотрубки

- ЭДС – энерго-дисперсионная рентгеновская спектроскопия
- ЯМР – ядерный магнитный резонанс
- CVD – chemical vapor deposition (химическое осаждение из газовой фазы)
- N_{Ох} – группа, соответствующая окисленным формам азота в составе N-МУНТ
- N_{pyrid} – группа, соответствующая пиридиновому азоту в составе N-МУНТ
- N_{pyrr} – группа, соответствующая пиррольному азоту в составе N-МУНТ
- N_{pyrid-o} – амидные и лактамные группы в составе N-МУНТ
- N_Q – группа, соответствующая графитному азоту в составе N-МУНТ
- E_{РОВ} – потенциал протекания реакции электроокисления воды
- E_{РВК} – потенциал протекания реакции электровосстановления кислорода
- ΔE – разница потенциалов E_{РОВ} и E_{РВК}
- E_{1/2} – потенциал полуволны
- H₂O₂% – содержание пероксида водорода в продуктах РВК

Список публикаций по теме диссертации*Статьи:*

1. Kazakova M.A. Fe-Mo and Co-Mo Catalysts with Varying Composition for Multi-Walled Carbon Nanotube Growth / M.A. Kazakova, V.L. Kuznetsov, S.N. Bokova-Sirosh, D.V. Krasnikov, G.V. Golubtsov, A.I. Romanenko, I.P. Prosvirin, A.V. Ishchenko, A.S. Orekhov, A.L. Chuvilin, E.D. Obraztsova // *physica status solidi (b)*. – 2018. – V. 255. – № 1. – P. 1700260.
2. Elumeeva K. Bifunctional Oxygen Reduction/Oxygen Evolution Activity of Mixed Fe/Co Oxide Nanoparticles with Variable Fe/Co Ratios Supported on Multiwalled Carbon Nanotubes / K. Elumeeva, M.A. Kazakova, D.M. Morales, D. Medina, A. Selyutin, G. Golubtsov, Y. Ivanov, V. Kuznetsov, A. Chuvilin, H. Antoni, M. Muhler, W. Schuhmann, J. Masa // *ChemSusChem*. – 2018. – V. 11. – № 7. – P. 1204–1214.
3. Golubtsov G.V. Mono-, Bi-, and Trimetallic Catalysts for the Synthesis of Multiwalled Carbon Nanotubes Based on Iron Subgroup Metals / G.V. Golubtsov, M.A. Kazakova, A.G. Selyutin, A.V. Ishchenko, V.L. Kuznetsov // *Journal of Structural Chemistry*. – 2020. – V. 61. – № 4. – P. 640–651.
4. Morales D.M. Trimetallic Mn-Fe-Ni Oxide Nanoparticles Supported on Multi-Walled Carbon Nanotubes as High-Performance Bifunctional ORR/OER Electrocatalyst in Alkaline Media / D.M. Morales, M.A. Kazakova, S. Dieckhöfer, A.G. Selyutin, G.V. Golubtsov, W. Schuhmann, J. Masa // *Advanced Functional Materials*. – 2020. – V. 30. – № 6. – P. 1905992.
5. Kazakova M.A. Fe/Co/Ni mixed oxide nanoparticles supported on oxidized multi-walled carbon nanotubes as electrocatalysts for the oxygen reduction and the oxygen evolution reactions in alkaline media / M.A. Kazakova, D.M. Morales, C. Andronesco, K. Elumeeva, A.G. Selyutin, A.V. Ishchenko, G.V. Golubtsov, S. Dieckhöfer, W. Schuhmann, J. Masa // *Catalysis Today*. – 2020. – V. 357. – P. 259–268.
6. Kazakova M.A. Nitrogen and Oxygen Functionalization of Multi-Walled Carbon Nanotubes for Tuning the Bifunctional Oxygen Reduction/Oxygen Evolution Performance of Supported FeCo Oxide Nanoparticles / M.A. Kazakova, A. Koul, G.V. Golubtsov, A.G. Selyutin, A.V. Ishchenko, R.I. Kvon, B.A. Kolesov, W. Schuhmann, D.M. Morales // *ChemElectroChem*. – 2021. – V. 8. – № 15. – P. 2803–2816. *Cover Picture*, <https://doi.org/10.1002/celec.202100851>

Доклады, представленные на научно-практических конференциях:

1. Г.В. Голубцов, М.А. Казакова, А.В. Ищенко, В.Л. Кузнецов, Fe/Ni/Cu катализаторы для получения углеродных наноматериалов: влияние состава и соотношения металлов // Третья Российская конференция «Графен: молекула и 2D-кристалл», 05-09 авг. 2019, Новосибирск. *(стендовый доклад)*

2. Г.В. Голубцов, М.А. Казакова, А.Г. Селютин, А.В. Ищенко, В.Л. Кузнецов, Моно-, би- и триметаллические Fe/Co/Ni катализаторы синтеза многослойных углеродных нанотрубок: Исследование условий формирования и активации // Методы исследования состава и структуры функциональных материалов: 3-я Всероссийская научная конференция, 01-04 сент. 2020, ИК СО РАН, Новосибирск. *(устный доклад)*

3. Г.В. Голубцов, М.А. Казакова, А.Г. Селютин, А.В. Ищенко, Р.И. Квон, Б.А. Колесов, D. Morales, W. Schuhmann, Функционализация многослойных углеродных нанотрубок как способ управления электрокаталитической активностью нанесенных оксидных FeCo наночастиц // VI Школа-конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы», 27-30 сент. 2022, Новосибирск. *(устный доклад)*

4. Г.В. Голубцов, М.А. Казакова, А.Г. Селютин, D.M. Morales, W. Schuhmann, Высокпроизводительные бифункциональные электрокатализаторы на основе наночастиц оксидов MnFeNi и многослойных углеродных нанотрубок // Вторая школа молодых ученых «Электрохимические устройства: процессы, материалы, технологии», 28-30 нояб. 2022, Новосибирск. *(стендовый доклад)*

5. Г.В. Голубцов, М.А. Казакова, А.Г. Селютин, D.M. Morales, W. Schuhmann, Исследование бифункциональной активности электрокатализаторов на основе наночастиц оксидов MnFeNi и многослойных углеродных нанотрубок // Четвертая Российская конференция «Графен: молекула и 2D кристалл», 14-18 авг. 2023, Новосибирск. *(устный доклад)*

6. Г.В. Голубцов, М.А. Казакова, А.Г. Селютин, D.M. Morales, W. Schuhma, Бифункциональные электрокатализаторы на основе оксидов переходных металлов и многослойных углеродных нанотрубок // Третья школа молодых ученых «Электрохимические устройства: процессы, материалы, технологии», 11-13 сент. 2023, Новосибирск. *(стендовый доклад)*

7. Г.В. Голубцов, М.А. Казакова, А.Г. Селютин, D.M. Morales, W. Schuhmann, Композитные материалы на основе многослойных углеродных нанотрубок и оксидов переходных металлов: синтез, структура и электрокаталитические свойства // Международная конференция «Наноуглерод и Алмаз», 01-05 июл. 2024, Санкт-Петербург. *(устный доклад)*

Список литературы

1. Abbasi E. Dendrimers: synthesis, applications, and properties / E. Abbasi, S. Aval, A. Akbarzadeh, M. Milani, H. Nasrabadi, S. Joo, Y. Hanifehpour, K. Nejati-Koshki, R. Pashaei-Asl // *Nanoscale Research Letters*. – 2014. – V. 9. – № 1. – P. 247.
2. Chico L. Pure Carbon Nanoscale Devices: Nanotube Heterojunctions / L. Chico, V.H. Crespi, L.X. Benedict, S.G. Louie, M.L. Cohen // *Physical Review Letters*. – 1996. – V. 76. – № 6. – P. 971–974.
3. Hou P.X. Multi-step purification of carbon nanotubes / P.X. Hou, S. Bai, Q.H. Yang, C. Liu, H.M. Cheng // *Carbon*. – 2002. – V. 40. – № 1. – P. 81–85.
4. Tessonnier J.-P. Recent Progress on the Growth Mechanism of Carbon Nanotubes: A Review / J.-P. Tessonnier, D.S. Su // *ChemSusChem*. – 2011. – V. 4. – № 7. – P. 824–847.
5. Charlier J.-C. Growth Mechanisms of Carbon Nanotubes / J.-C. Charlier, S. Iijima // *Carbon Nanotubes*. – 2001. – P. 55–81.
6. MacKenzie K.J. An Updated Review of Synthesis Parameters and Growth Mechanisms for Carbon Nanotubes in Fluidized Beds / K.J. MacKenzie, O.M. Dunens, A.T. Harris // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2010. – V. 49. – № 11. – P. 5323–5338.
7. Sinnott S.B. Model of carbon nanotube growth through chemical vapor deposition / S.B. Sinnott, R. Andrews, D. Qian, A.M. Rao, Z. Mao, E.C. Dickey, F. Derbyshire // *Chemical Physics Letters*. – 1999. – V. 315. – № 1–2. – P. 25–30.
8. Lim X.X. A critical review of heterogeneous catalyst design for carbon nanotubes synthesis: Functionalities, performances, and prospects / X.X. Lim, S.C. Low, W. Da Oh // *Fuel Processing Technology*. – 2023. – V. 241. – P. 107624.
9. Deck C.P. Prediction of carbon nanotube growth success by the analysis of carbon-catalyst binary phase diagrams / C.P. Deck, K. Vecchio // *Carbon*. – 2006. – V. 44. – № 2. – P. 267–275.
10. Gakis G.P. Multi-parametric analysis of the CVD of CNTs: Effect of reaction temperature, pressure and acetylene flow rate / G.P. Gakis, E.N. Skountzos, I.G. Aviziotis, C.A. Charitidis // *Chemical Engineering Science*. – 2023. – V. 267. – P. 118374.
11. Gakis G.P. Unraveling the mechanisms of carbon nanotube growth by chemical vapor deposition / G.P. Gakis, S. Termine, A.F.A. Trompeta, I.G. Aviziotis, C.A. Charitidis // *Chemical Engineering Journal*. – 2022. – V. 445. – P. 136807.
12. He Z. Iron catalysts for the growth of carbon nanofibers: Fe, Fe₃C or both? / Z. He, J.L. Maurice, A. Gohier, C.S. Lee, D. Pribat, C.S. Cojocararu // *Chemistry of Materials*. – 2011. – V. 23. – № 24. – P. 5379–5387.
13. Klinke C. Comparative study of the catalytic growth of patterned carbon nanotube films / C.

- Klinke, J.-M. Bonard, K. Kern // *Surface Science*. – 2001. – V. 492. – № 1–2. – P. 195–201.
14. Ivanov V. The study of carbon nanotubes produced by catalytic method / V. Ivanov, J.B. Nagy, P. Lambin, A. Lucas, X.B. Zhang, X.F. Zhang, D. Bernaerts, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx, J. Van Landuyt // *Chemical Physics Letters*. – 1994. – V. 223. – № 4. – P. 329–335.
15. Fonseca A. Optimization of catalytic production and purification of buckytubes / A. Fonseca, K. Hernadi, J.B. Nagy, D. Bernaerts, A.A. Lucas // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 1996. – V. 107. – № 1–3. – P. 159–168.
16. Pudukudy M. One-pot sol-gel synthesis of MgO nanoparticles supported nickel and iron catalysts for undiluted methane decomposition into CO_x free hydrogen and nanocarbon / M. Pudukudy, Z. Yaakob, M.Z. Mazuki, M.S. Takriff, S.S. Jahaya // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2017. – V. 218. – P. 298–316.
17. Crouse C.A. Growth, new growth, and amplification of carbon nanotubes as a function of catalyst composition / C.A. Crouse, B. Maruyama, R. Colorado, T. Back, A.R. Barron // *Journal of the American Chemical Society*. – 2008. – V. 130. – № 25. – P. 7946–7954.
18. Magrez A. Growth of Carbon Nanotubes with Alkaline Earth Carbonate as Support / A. Magrez, J.W. Seo, C. Mikó, K. Hernádi, L. Forró // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2005. – V. 109. – № 20. – P. 10087–10091.
19. Torres D. Cobalt doping of α -Fe/Al₂O₃ catalysts for the production of hydrogen and high-quality carbon nanotubes by thermal decomposition of methane / D. Torres, J.L. Pinilla, I. Suelves // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2020. – V. 45. – № 38. – P. 19313–19323.
20. Thissen N.F.W. Synthesis of single-walled carbon nanotubes from atomic-layer-deposited Co₃O₄ and Co₃O₄/Fe₂O₃ catalyst films / N.F.W. Thissen, M.A. Verheijen, R.G. Houben, C. van der Marel, W.M.M. Kessels, A.A. Bol // *Carbon*. – 2017. – V. 121. – P. 389–398.
21. Bankole M.T. Optimization of supported bimetallic (Fe-Co/CaCO₃) catalyst synthesis parameters for carbon nanotubes growth using factorial experimental design / M.T. Bankole, I.A. Mohammed, A.S. Abdulkareem, J.O. Tijani, S.S. Ochigbo, O.K. Abubakre, A.S. Afolabi // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – V. 749. – P. 85–102.
22. Usoltseva A. Influence of catalysts' activation on their activity and selectivity in carbon nanotubes synthesis / A. Usoltseva, V. Kuznetsov, N. Rudina, E. Moroz, M. Haluska, S. Roth // *physica status solidi (b)*. – 2007. – V. 244. – № 11. – P. 3920–3924.
23. He L. Promoting effects of Fe-Ni alloy on co-production of H₂ and carbon nanotubes during steam reforming of biomass tar over Ni-Fe/ α -Al₂O₃ / L. He, S. Hu, X. Yin, J. Xu, H. Han, H. Li, Q. Ren, S. Su, Y. Wang, J. Xiang // *Fuel*. – 2020. – V. 276. – P. 118116.
24. Yang W. Catalytic Chemical Vapor Deposition of Methane to Carbon Nanotubes: Copper Promoted Effect of Ni/MgO Catalysts / W. Yang, Y. Feng, W. Chu // *Journal of Nanotechnology*. –

2014. – V. 2014. – P. 1–5.

25. El-Maghraby A. Influence of FeNi/Al₂O₃ Catalyst Compositions on the Growth of Carbon Nanotubes / A. El-Maghraby, H.A. El-Deeb, M.A. Khattab // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. – 2015. – V. 23. – № 1. – P. 27–34.

26. Tsoufis T. Catalytic production of carbon nanotubes over Fe–Ni bimetallic catalysts supported on MgO / T. Tsoufis, P. Xidas, L. Jankovic, D. Gournis, A. Saranti, T. Bakas, M.A. Karakassides // *Diamond and Related Materials*. – 2007. – V. 16. – № 1. – P. 155–160.

27. Chiang W.H. The influence of bimetallic catalyst composition on single-walled carbon nanotube yield / W.H. Chiang, R.M. Sankaran // *Carbon*. – 2012. – V. 50. – № 3. – P. 1044–1050.

28. Pérez-Mendoza M. Influence of molybdenum on the chemical vapour deposition production of carbon nanotubes / M. Pérez-Mendoza, C. Vallés, W.K. Maser, M.T. Martínez, A.M. Benito // *Nanotechnology*. – 2005. – V. 16. – № 5. – P. S224–S229.

29. Mitra R. Significant role of molybdenum promoted TiO₂ catalysts for carbon nanotubes production and their polymer nanocomposites / R. Mitra, S. Mandal, V. Trivedi, J. Valand // *Materials Today: Proceedings*. – 2022. – V. 50. – P. 26–33.

30. Rattanaamonkulchai R. Simultaneous production of hydrogen and carbon nanotubes from biogas over mono-and bimetallic catalyst / R. Rattanaamonkulchai, T. Kludpantanapan, A. Srifa, W. Koo-Amornpattana, W. Chaiwat, C. Sakdaronnarong, T. Charinpanitkul, S. Assabumrungrat, S. Wongsakulphasatch, P.L. Show, R. Watanabe, C. Fukuhara, S. Ratchahat // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2022. – V. 10. – № 4. – P. 107910.

31. Yoshida H. Atomic-scale analysis on the role of molybdenum in iron-catalyzed carbon nanotube growth / H. Yoshida, T. Shimizu, T. Uchiyama, H. Kohno, Y. Homma, S. Takeda // *Nano Letters*. – 2009. – V. 9. – № 11. – P. 3810–3815.

32. Kumar M. Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production / M. Kumar, Y. Ando // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2010. – V. 10. – № 6. – P. 3739–3758.

33. Ni L. Kinetic study of carbon nanotube synthesis over Mo/Co/MgO catalysts / L. Ni, K. Kuroda, L.P. Zhou, T. Kizuka, K. Ohta, K. Matsuishi, J. Nakamura // *Carbon*. – 2006. – V. 44. – № 11. – P. 2265–2272.

34. Khan A. Surface Modified Carbon Nanotubes: An Introduction / A. Khan, K.A. Alamry // *ACS Symposium Series*. – 2022. – V. 1424. – P. 1–25.

35. Sawant S. V. Boron doped carbon nanotubes: Synthesis, characterization and emerging applications – A review / S. V. Sawant, A.W. Patwardhan, J.B. Joshi, K. Dasgupta // *Chemical Engineering Journal*. – 2022. – V. 427. – P. 131616.

36. Duan J. Heteroatom-Doped Graphene-Based Materials for Energy-Relevant Electrocatalytic

- Processes / J. Duan, S. Chen, M. Jaroniec, S.Z. Qiao // ACS Catalysis. – 2015. – V. 5. – № 9. – P. 5207–5234.
37. Tang W. Advanced noble-metal-free bifunctional electrocatalysts for metal-air batteries / W. Tang, B. Li, K. Teng, X. Wang, R. Liu, M. Wu, L. Zhang, P. Ren, J. Zhang, M. Feng // Journal of Materiomics. – 2022. – V. 8. – № 2. – P. 454–474.
38. Wu J. The recent progress of nitrogen-doped carbon nanomaterials for electrochemical batteries / J. Wu, Z. Pan, Y. Zhang, B. Wang, H. Peng // Journal of Materials Chemistry A. – 2018. – V. 6. – № 27. – P. 12932–12944.
39. Inagaki M. Nitrogen-doped carbon materials / M. Inagaki, M. Toyoda, Y. Soneda, T. Morishita // Carbon. – 2018. – V. 132. – P. 104–140.
40. Zhang C. Synthesis of nitrogen-doped graphene using embedded carbon and nitrogen sources / C. Zhang, L. Fu, N. Liu, M. Liu, Y. Wang, Z. Liu // Advanced Materials. – 2011. – V. 23. – № 8. – P. 1020–1024.
41. Sun C.L. Atomic-scale deformation in N-doped carbon nanotubes / C.L. Sun, H.W. Wang, M. Hayashi, L.C. Chen, K.H. Chen // Journal of the American Chemical Society. – 2006. – V. 128. – № 26. – P. 8368–8369.
42. Dai L. Metal-Free Catalysts for Oxygen Reduction Reaction / L. Dai, Y. Xue, L. Qu, H.J. Choi, J.B. Baek // Chemical Reviews. – 2015. – V. 115. – № 11. – P. 4823–4892.
43. Wang H. Review on recent progress in nitrogen-doped graphene: Synthesis, characterization, and its potential applications / H. Wang, T. Maiyalagan, X. Wang // ACS Catalysis. – 2012. – V. 2. – № 5. – P. 781–794.
44. Ayala P. The doping of carbon nanotubes with nitrogen and their potential applications / P. Ayala, R. Arenal, M. Rummeli, A. Rubio, T. Pichler // Carbon. – 2010. – V. 48. – № 3. – P. 575–586.
45. Pan Z. Synthesizing Nitrogen-Doped Core–Sheath Carbon Nanotube Films for Flexible Lithium Ion Batteries / Z. Pan, J. Ren, G. Guan, X. Fang, B. Wang, S.G. Doo, I.H. Son, X. Huang, H. Peng // Advanced Energy Materials. – 2016. – V. 6. – № 11. – P. 1600271.
46. Sharma A. Kinetic study of nitrogen doped carbon nanotubes in a fixed bed / A. Sharma, K. Dasgupta, A. Patwardhan, J. Joshi // Chemical Engineering Science. – 2017. – V. 170. – P. 756–766.
47. Jiang Z.J. Fabrication of nitrogen-doped holey graphene hollow microspheres and their use as an active electrode material for lithium ion batteries / Z.J. Jiang, Z. Jiang // ACS Applied Materials and Interfaces. – 2014. – V. 6. – № 21. – P. 19082–19091.
48. Wu B. Nitrogen-Rich Carbonaceous Materials for Advanced Oxygen Electrocatalysis: Synthesis, Characterization, and Activity of Nitrogen Sites / B. Wu, H. Meng, D.M. Morales, F. Zeng, J. Zhu, B. Wang, M. Risch, Z.J. Xu, T. Petit // Advanced Functional Materials. – 2022. – V. 32. – № 31. – P. 2204137.

49. Wang J. Carbon-based electrocatalysts for sustainable energy applications / J. Wang, H. Kong, J. Zhang, Y. Hao, Z. Shao, F. Ciucci // *Progress in Materials Science*. – 2021. – V. 116. – P. 100717.
50. Lee Y.T. Growth of Vertically Aligned Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes: Control of the Nitrogen Content over the Temperature Range 900-1100 °C / Y.T. Lee, N.S. Kim, S.Y. Bae, J. Park, S.C. Yu, H. Ryu, H.J. Lee // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2003. – V. 107. – № 47. – P. 12958–12963.
51. Bulusheva L.G. Controlling pyridinic, pyrrolic, graphitic, and molecular nitrogen in multi-wall carbon nanotubes using precursors with different N/C ratios in aerosol assisted chemical vapor deposition / L.G. Bulusheva, A. V. Okotrub, Y. V. Fedoseeva, A.G. Kurennya, I.P. Asanov, O.Y. Vilkov, A.A. Koós, N. Grobert // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2015. – V. 17. – № 37. – P. 23741–23747.
52. Подъячева О.Ю. Влияние структуры и состояния поверхности углеродных нанотрубок, допированных азотом, на их функциональные и каталитические свойства / О.Ю. Подъячева, А.Н. Субоч, С.А. Яшник, А.В. Сальников, С.В. Черепанова, Л.С. Кибис, Г.Ю. Сименюк, А.И. Романенко, З.Р. Исмагилов // *Журнал структурной химии*. – 2021. – Т. 62. – № 5. – С. 827–838.
53. Lai L. Exploration of the active center structure of nitrogen-doped graphene-based catalysts for oxygen reduction reaction / L. Lai, J.R. Potts, D. Zhan, L. Wang, C.K. Poh, C. Tang, H. Gong, Z. Shen, J. Lin, R.S. Ruoff // *Energy & Environmental Science*. – 2012. – V. 5. – № 7. – P. 7936–7942.
54. Lv Q. Selectively nitrogen-doped carbon materials as superior metal-free catalysts for oxygen reduction / Q. Lv, W. Si, J. He, L. Sun, C. Zhang, N. Wang, Z. Yang, X. Li, X. Wang, W. Deng, Y. Long, C. Huang, Y. Li // *Nature Communications*. – 2018. – V. 9. – № 1. – P. 1–11.
55. Guo D. Active sites of nitrogen-doped carbon materials for oxygen reduction reaction clarified using model catalysts / D. Guo, R. Shibuya, C. Akiba, S. Saji, T. Kondo, J. Nakamura // *Science*. – 2016. – V. 351. – № 6271. – P. 361–365.
56. Gong K. Nitrogen-doped carbon nanotube arrays with high electrocatalytic activity for oxygen reduction / K. Gong, F. Du, Z. Xia, M. Durstock, L. Dai // *Science*. – 2009. – V. 323. – № 5915. – P. 760–764.
57. Behan J.A. Untangling Cooperative Effects of Pyridinic and Graphitic Nitrogen Sites at Metal-Free N-Doped Carbon Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction / J.A. Behan, E. Mates-Torres, S.N. Stamatina, C. Domínguez, A. Iannaci, K. Fleischer, M.K. Hoque, T.S. Perova, M. García-Melchor, P.E. Colavita // *Small*. – 2019. – V. 15. – № 48. – P. 1902081.
58. Jiang H. Defect-rich and ultrathin N doped carbon nanosheets as advanced trifunctional metal-free electrocatalysts for the ORR, OER and HER / H. Jiang, J. Gu, X. Zheng, M. Liu, X. Qiu, L. Wang, W. Li, Z. Chen, X. Ji, J. Li // *Energy & Environmental Science*. – 2019. – V. 12. – № 1. – P. 322–333.

59. Shaker M. A review of nitrogen-doped carbon materials for lithium-ion battery anodes / M. Shaker, A.A. Sadeghi Ghazvini, T. Shahalizade, M.A. Gaho, A. Mumtaz, S. Javanmardi, R. Riahifar, X.M. Meng, Z. Jin, Q. Ge // *New Carbon Materials*. – 2023. – V. 38. – № 2. – P. 247–278.
60. Arrigo R. Nature of the N-Pd interaction in nitrogen-doped carbon nanotube catalysts / R. Arrigo, M.E. Schuster, Z. Xie, Y. Yi, G. Wowsnick, L.L. Sun, K.E. Hermann, M. Friedrich, P. Kast, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, R. Schlögl // *ACS Catalysis*. – 2015. – V. 5. – № 5. – P. 2740–2753.
61. Li S. Nitrogen-doped carbon species: a promising nonmetallic promoter for the Co/SiO₂ Fischer–Tropsch synthesis catalyst / S. Li, N. Yao, F. Zhao, X. Li // *Catalysis Science & Technology*. – 2016. – V. 6. – № 7. – P. 2188–2194.
62. Podyacheva O.Y. Influence of the nitrogen-doped carbon nanofibers on the catalytic properties of supported metal and oxide nanoparticles / O.Y. Podyacheva, A.S. Lisitsyn, L.S. Kibis, A.I. Stadnichenko, A.I. Boronin, E.M. Slavinskaya, O.A. Stonkus, S.A. Yashnik, Z.R. Ismagilov // *Catalysis Today*. – 2018. – V. 301. – P. 125–133.
63. Kim S.W. Surface modifications for the effective dispersion of carbon nanotubes in solvents and polymers / S.W. Kim, T. Kim, Y.S. Kim, H.S. Choi, H.J. Lim, S.J. Yang, C.R. Park // *Carbon*. – 2012. – V. 50. – № 1. – P. 3–33.
64. Deline A.R. Influence of oxygen-containing functional groups on the environmental properties, transformations, and toxicity of carbon nanotubes / A.R. Deline, B.P. Frank, C.L. Smith, L.R. Sigmon, A.N. Wallace, M.J. Gallagher, D.G. Goodwin, D.P. Durkin, D. Howard Fairbrother // *Chemical Reviews*. – 2020. – V. 120. – № 20. – P. 11651–11697.
65. Peng X. Functional Covalent Chemistry of Carbon Nanotube Surfaces / X. Peng, S.S. Wong // *Advanced Materials*. – 2009. – V. 21. – № 6. – P. 625–642.
66. Veisi H. Metal catalyst supported on modified Carbon Nano Tubes (CNTs) for cross-coupling reactions / H. Veisi, B. Karmakar, P. Mohammadi, T. Tamoradi, S. hemmati, Z. Joshani // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2023. – V. 156. – P. 110979.
67. Mazov I. Oxidation behavior of multiwall carbon nanotubes with different diameters and morphology / I. Mazov, V.L. Kuznetsov, I.A. Simonova, A.I. Stadnichenko, A. V. Ishchenko, A.I. Romanenko, E.N. Tkachev, O.B. Anikeeva // *Applied Surface Science*. – 2012. – V. 258. – № 17. – P. 6272–6280.
68. Zhang Z. Characterization of functional groups on oxidized multi-wall carbon nanotubes by potentiometric titration / Z. Zhang, L. Pfefferle, G.L. Haller // *Catalysis Today*. – 2015. – V. 249. – P. 23–29.
69. Datsyuk V. Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes / V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis, J. Parthenios, D. Tasis, A. Siokou, I. Kallitsis, C. Galiotis // *Carbon*. – 2008. – V. 46. – № 6. – P. 833–840.

70. Rosca I.D. Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by nitric acid / I.D. Rosca, F. Watari, M. Uo, T. Akasaka // *Carbon*. – 2005. – V. 43. – № 15. – P. 3124–3131.
71. Hernadi K. Reactivity of different kinds of carbon during oxidative purification of catalytically prepared carbon nanotubes / K. Hernadi, A. Siska, L. Thiên-Nga, L. Forró, I. Kiricsi // *Solid State Ionics*. – 2001. – V. 141–142. – P. 203–209.
72. Chiang Y.-C. Surface characterization of acid-oxidized multi-walled carbon nanotubes / Y.-C. Chiang, C.-C. Lee, C.-Y. Lee // *Toxicological & Environmental Chemistry*. – 2009. – V. 91. – № 8. – P. 1413–1427.
73. Ovejero G. Multiwalled Carbon Nanotubes for Liquid-Phase Oxidation. Functionalization, Characterization, and Catalytic Activity / G. Ovejero, J.L. Sotelo, M.D. Romero, A. Rodríguez, M.A. Ocaña, G. Rodríguez, J. García // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2006. – V. 45. – № 7. – P. 2206–2212.
74. Glebova N. V. Functionalization of the surface of multiwalled carbon nanotubes / N. V. Glebova, A.A. Nechitaïlov // *Technical Physics Letters*. – 2010. – V. 36. – № 10. – P. 878–881.
75. Wang M.W. Study on the Chemical Modification of the Walls of Carbon Nanotubes by $K_2Cr_2O_7$ and HNO_3 / M.W. Wang, J. Wang, J.W. Qu // *Advanced Materials Research*. – 2011. – V. 197–198. – P. 571–574.
76. Špitalský Z. The effect of oxidation treatment on the properties of multi-walled carbon nanotube thin films / Z. Špitalský, C. Aggelopoulos, G. Tsoukleri, C. Tsakiroglou, J. Parthenios, S. Georga, C. Krontiras, D. Tasis, K. Papagelis, C. Galiotis // *Materials Science and Engineering: B*. – 2009. – V. 165. – № 3. – P. 135–138.
77. Ali S.D. Synthesis, characterization and magnetic properties of carbon nanotubes decorated with magnetic $M^{II}Fe_2O_4$ nanoparticles / S.D. Ali, S.T. Hussain, S.R. Gilani // *Applied Surface Science*. – 2013. – V. 271. – P. 118–124.
78. Smith B. Influence of surface oxides on the colloidal stability of multi-walled carbon nanotubes: A structure-property relationship / B. Smith, K. Wepasnick, K.E. Schrote, H.H. Cho, W.P. Ball, D.H. Fairbrother // *Langmuir*. – 2009. – V. 25. – № 17. – P. 9767–9776.
79. Wepasnick K.A. Surface and structural characterization of multi-walled carbon nanotubes following different oxidative treatments / K.A. Wepasnick, B.A. Smith, K.E. Schrote, H.K. Wilson, S.R. Diegelmann, D.H. Fairbrother // *Carbon*. – 2011. – V. 49. – № 1. – P. 24–36.
80. Kolanowska A. Selective carboxylation versus layer-by-layer unsheathing of multi-walled carbon nanotubes: new insights from the reaction with boiling nitrating mixture / A. Kolanowska, P. Wasik, W. Zięba, A.P. Terzyk // *RSC Advances*. – 2019. – V. 9. – № 64. – P. 37608–37613.
81. Kazakova M.A. Co metal nanoparticles deposition inside or outside multi-walled carbon nanotubes via facile support pretreatment / M.A. Kazakova, A.S. Andreev, A.G. Selyutin, A. V.

- Ishchenko, A. V. Shuvaev, V.L. Kuznetsov, O.B. Lapina, J.-B. d’Espinose de Lacaillerie // *Applied Surface Science*. – 2018. – V. 456. – P. 657–665.
82. Wang L. Difference in the cooperative interaction between carbon nanotubes and Ru particles loaded on their internal/external surface / L. Wang, J. Chen, L. Ge, V. Rudolph, Z. Zhu // *RSC Advances*. – 2013. – V. 3. – № 31. – P. 12641–12647.
83. Bittencourt C. Metallic nanoparticles on plasma treated carbon nanotubes: Nano²hybrids / C. Bittencourt, A. Felten, B. Douhard, J.F. Colomer, G. Van Tendeloo, W. Drube, J. Ghijsen, J.J. Pireaux // *Surface Science*. – 2007. – V. 601. – № 13. – P. 2800–2804.
84. Claessens N. Carbon nanotubes decorated with gold, platinum and rhodium clusters by injection of colloidal solutions into the post-discharge of an RF atmospheric plasma / N. Claessens, F. Demoisson, T. Dufour, A. Mansour, A. Felten, J. Guillot, J.J. Pireaux, F. Reniers // *Nanotechnology*. – 2010. – V. 21. – № 38. – P. 385603.
85. Li M. Synthesis strategies of carbon nanotube supported and confined catalysts for thermal catalysis / M. Li, Z. Li, Q. Lin, J. Cao, F. Liu, S. Kawi // *Chemical Engineering Journal*. – 2022. – V. 431. – P. 133970.
86. Tomboc G.M. Carbon Transition-metal Oxide Electrodes: Understanding the Role of Surface Engineering for High Energy Density Supercapacitors / G.M. Tomboc, B. Tesfaye Gadisa, M. Jun, N.K. Chaudhari, H. Kim, K. Lee // *Chemistry – An Asian Journal*. – 2020. – V. 15. – № 11. – P. 1628–1647.
87. Liang Y. Strongly coupled inorganic/nanocarbon hybrid materials for advanced electrocatalysis / Y. Liang, Y. Li, H. Wang, H. Dai // *Journal of the American Chemical Society*. – 2013. – V. 135. – № 6. – P. 2013–2036.
88. Aruchamy K. One-step green route synthesis of spinel ZnMn₂O₄ nanoparticles decorated on MWCNTs as a novel electrode material for supercapacitor / K. Aruchamy, R. Nagaraj, H.M. Manohara, M.R. Nidhi, D. Mondal, D. Ghosh, S.K. Nataraj // *Materials Science and Engineering: B*. – 2020. – V. 252. – P. 114481.
89. Wang J. Filling carbon nanotubes with Ni–Fe alloys via methylbenzene-oriented constant current electrodeposition for hydrazine electrocatalysis / J. Wang, Z. Dong, J. Huang, J. Li, X. Jin, J. Niu, J. Sun, J. Jin, J. Ma // *Applied Surface Science*. – 2013. – V. 270. – P. 128–132.
90. Yu W.-J. Preparation and electrochemical property of Fe₂O₃ nanoparticles-filled carbon nanotubes / W.-J. Yu, P.-X. Hou, L.-L. Zhang, F. Li, C. Liu, H.-M. Cheng // *Chemical Communications*. – 2010. – V. 46. – № 45. – P. 8576.
91. Chen M.-L. Quantum Dots Conjugated with Fe₃O₄ -Filled Carbon Nanotubes for Cancer-Targeted Imaging and Magnetically Guided Drug Delivery / M.-L. Chen, Y.-J. He, X.-W. Chen, J.-H. Wang // *Langmuir*. – 2012. – V. 28. – № 47. – P. 16469–16476.

92. Qu S. Magnetic removal of dyes from aqueous solution using multi-walled carbon nanotubes filled with Fe_2O_3 particles / S. Qu, F. Huang, S. Yu, G. Chen, J. Kong // *Journal of Hazardous Materials*. – 2008. – V. 160. – № 2–3. – P. 643–647.
93. Rahat S.M.S.M. A comprehensive review of carbon nanotube-based metal oxide nanocomposites for supercapacitors / S.M.S.M. Rahat, M. d. K.Z. Hasan, M. d. M.H. Mondol, A.K. Mallik // *Journal of Energy Storage*. – 2023. – V. 73. – P. 108847.
94. Wang Y. Highly Stable Three-Dimensional Nickel-Cobalt Hydroxide Hierarchical Heterostructures Hybridized with Carbon Nanotubes for High-Performance Energy Storage Devices / Y. Wang, H. Wei, H. Lv, Z. Chen, J. Zhang, X. Yan, L. Lee, Z.M. Wang, Y.L. Chueh // *ACS Nano*. – 2019. – V. 13. – № 10. – P. 11235–11248.
95. Cheng X. Three-dimensional $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /carbon nanotube sponges as flexible supercapacitor electrodes / X. Cheng, X. Gui, Z. Lin, Y. Zheng, M. Liu, R. Zhan, Y. Zhu, Z. Tang // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2015. – V. 3. – № 42. – P. 20927–20934.
96. Vangari M. Supercapacitors: Review of Materials and Fabrication Methods / M. Vangari, T. Pryor, L. Jiang // *Journal of Energy Engineering*. – 2012. – V. 139. – № 2. – P. 72–79.
97. Li R. Electrodeposition: Synthesis of advanced transition metal-based catalyst for hydrogen production via electrolysis of water / R. Li, Y. Li, P. Yang, D. Wang, H. Xu, B. Wang, F. Meng, J. Zhang, M. An // *Journal of Energy Chemistry*. – 2021. – V. 57. – P. 547–566.
98. Eder D. Carbon nanotube-inorganic hybrids / D. Eder // *Chemical Reviews*. – 2010. – V. 110. – № 3. – P. 1348–1385.
99. Lee C.Y. Characteristics and Electrochemical Performance of Supercapacitors with Manganese Oxide-Carbon Nanotube Nanocomposite Electrodes / C.Y. Lee, H.M. Tsai, H.J. Chuang, S.Y. Li, P. Lin, T.Y. Tseng // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2005. – V. 152. – № 4. – P. A716.
100. Yang G. “Powder electrodeposition” synthesis of NiO-Ni/CNTs composites with high performances of lithium storage battery / G. Yang, T. Han, X. Lu, J. Yi, S. Tan, D. Fang // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2022. – V. 898. – P. 163005.
101. Li L. Effects of cerium on the selective catalytic reduction activity and structural properties of manganese oxides supported on multi-walled carbon nanotubes catalysts / L. Li, L. Wang, S. Pan, Z. Wei, B. Huang // *Chinese Journal of Catalysis*. – 2013. – V. 34. – № 6. – P. 1087–1097.
102. Astinchap B. Bifunctional FePt@MWCNTs/Ru nanoarchitectures: Synthesis and characterization / B. Astinchap, R. Moradian, A. Ardu, C. Cannas, G. Varvaro, A. Capobianchi // *Chemistry of Materials*. – 2012. – V. 24. – № 17. – P. 3393–3400.
103. Liu B. Degradation of norfloxacin with peroxymonosulfate activated by nanoconfinement Co_3O_4 @CNT nanocomposite / B. Liu, W. Song, H. Wu, Z. Liu, Y. Teng, Y. Sun, Y. Xu, H. Zheng // *Chemical Engineering Journal*. – 2020. – V. 398. – P. 125498.

104. Capobianchi A. Controlled filling and external cleaning of multi-wall carbon nanotubes using a wet chemical method / A. Capobianchi, S. Foglia, P. Imperatori, A. Notargiacomo, M. Giammatteo, T. Del Buono, E. Palange // *Carbon*. – 2007. – V. 45. – № 11. – P. 2205–2208.
105. Bilal M. Metal oxide–carbon composite: synthesis and properties by using conventional enabling technologies / M. Bilal, Z.U. Rehman, J. Hou, S. Ali, S. Ullah, J. Ahmad // *Metal Oxide–Carbon Hybrid Materials: Synthesis, Properties and Applications*. – 2022. – P. 25–60.
106. Kazakova M.A. Co/multi-walled carbon nanotubes as highly efficient catalytic nanoreactor for hydrogen production from formic acid / M.A. Kazakova, A.G. Selyutin, A. V. Ishchenko, A.S. Lisitsyn, K.Y. Koltunov, V.I. Sobolev // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2020. – V. 45. – № 38. – P. 19420–19430.
107. Tessonnier J.P. Selective deposition of metal nanoparticles inside or outside multiwalled carbon nanotubes / J.P. Tessonnier, O. Ersen, G. Weinberg, C. Pham-Huu, D.S. Su, R. Schlögl // *ACS Nano*. – 2009. – V. 3. – № 8. – P. 2081–2089.
108. Ma Q. Effect of catalytic site position: Nickel nanocatalyst selectively loaded inside or outside carbon nanotubes for methane dry reforming / Q. Ma, D. Wang, M. Wu, T. Zhao, Y. Yoneyama, N. Tsubaki // *Fuel*. – 2013. – V. 108. – P. 430–438.
109. Figueira C.E. Nanoparticles of Ce, Sr, Co in and out the multi-walled carbon nanotubes applied for dry reforming of methane / C.E. Figueira, P.F. Moreira, R. Giudici, R.M.B. Alves, M. Schmal // *Applied Catalysis A: General*. – 2018. – V. 550. – P. 297–307.
110. Moreno V. Decoration of multi-walled carbon nanotubes with metal nanoparticles in supercritical carbon dioxide medium as a novel approach for the modification of screen-printed electrodes / V. Moreno, E.J. Llorent-Martínez, M. Zougagh, A. Ríos // *Talanta*. – 2016. – V. 161. – P. 775–779.
111. Xu S. Ru nanoparticles confined in carbon nanotubes: supercritical CO₂ assisted preparation and improved catalytic performances in hydrogenation of d-glucose / S. Xu, P. Zhang, H. Li, H. Wei, L. Li, B. Li, X. Wang // *RSC Advances*. – 2014. – V. 4. – № 14. – P. 7079.
112. Kunze J. Electrochemical Versus Heat-Engine Energy Technology: A Tribute to Wilhelm Ostwald's Visionary Statements / J. Kunze, U. Stimming // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2009. – V. 48. – № 49. – P. 9230–9237.
113. Kumar D. Nanocarbon assisted green hydrogen production: Development and recent trends / D. Kumar, J.E. Abraham, M. Varghese, J. George, M. Balachandran, J. Cherusseri // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2024. – V. 50. – P. 118–141.
114. Hong W.T. Toward the rational design of non-precious transition metal oxides for oxygen electrocatalysis / W.T. Hong, M. Risch, K.A. Stoerzinger, A. Grimaud, J. Suntivich, Y. Shao-Horn // *Energy & Environmental Science*. – 2015. – V. 8. – № 5. – P. 1404–1427.

115. Gu P. Rechargeable zinc–air batteries: a promising way to green energy / P. Gu, M. Zheng, Q. Zhao, X. Xiao, H. Xue, H. Pang // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2017. – V. 5. – № 17. – P. 7651–7666.
116. Zhao Y. Oxygen Evolution/Reduction Reaction Catalysts: From In Situ Monitoring and Reaction Mechanisms to Rational Design / Y. Zhao, D.P. Adiyeri Saseendran, C. Huang, C.A. Triana, W.R. Marks, H. Chen, H. Zhao, G.R. Patzke // *Chemical Reviews*. – 2023. – V. 123. – № 9. – P. 6257–6358.
117. Zhao Q. Spinel: Controlled Preparation, Oxygen Reduction/Evolution Reaction Application, and beyond / Q. Zhao, Z. Yan, C. Chen, J. Chen // *Chemical Reviews*. – 2017. – V. 117. – № 15. – P. 10121–10211.
118. Kuang M. Electronic Tuning of Co, Ni-Based Nanostructured (Hydr)oxides for Aqueous Electrocatalysis / M. Kuang, P. Han, L. Huang, N. Cao, L. Qian, G. Zheng // *Advanced Functional Materials*. – 2018. – V. 28. – № 52. – P. 1804886.
119. Jiao Y. Design of electrocatalysts for oxygen- and hydrogen-involving energy conversion reactions / Y. Jiao, Y. Zheng, M. Jaroniec, S.Z. Qiao // *Chemical Society Reviews*. – 2015. – V. 44. – № 8. – P. 2060–2086.
120. Yu M. Principles of Water Electrolysis and Recent Progress in Cobalt-, Nickel-, and Iron-Based Oxides for the Oxygen Evolution Reaction / M. Yu, E. Budiyanto, H. Tüysüz // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2022. – V. 61. – № 1. – P. e202103824.
121. Lim B. Pd-Pt bimetallic nanodendrites with high activity for oxygen reduction / B. Lim, M. Jiang, P.H.C. Camargo, E.C. Cho, J. Tao, X. Lu, Y. Zhu, Y. Xia // *Science*. – 2009. – V. 324. – № 5932. – P. 1302–1305.
122. Greeley J. Alloys of platinum and early transition metals as oxygen reduction electrocatalysts / J. Greeley, I.E.L. Stephens, A.S. Bondarenko, T.P. Johansson, H.A. Hansen, T.F. Jaramillo, J. Rossmeisl, I. Chorkendorff, J.K. Nørskov // *Nature Chemistry*. – 2009. – V. 1. – № 7. – P. 552–556.
123. Lee Y. Synthesis and activities of rutile IrO₂ and RuO₂ nanoparticles for oxygen evolution in acid and alkaline solutions / Y. Lee, J. Suntivich, K.J. May, E.E. Perry, Y. Shao-Horn // *Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2012. – V. 3. – № 3. – P. 399–404.
124. Cheng Y. Advances in electrocatalysts for oxygen evolution reaction of water electrolysis—from metal oxides to carbon nanotubes / Y. Cheng, S.P. Jiang // *Progress in Natural Science: Materials International*. – 2015. – V. 25. – № 6. – P. 545–553.
125. Huang Z.F. Design of Efficient Bifunctional Oxygen Reduction/Evolution Electrocatalyst: Recent Advances and Perspectives / Z.F. Huang, J. Wang, Y. Peng, C.Y. Jung, A. Fisher, X. Wang // *Advanced Energy Materials*. – 2017. – V. 7. – № 23. – P. 1700544.
126. Burke M.S. Oxygen Evolution Reaction Electrocatalysis on Transition Metal Oxides and

(Oxy)hydroxides: Activity Trends and Design Principles / M.S. Burke, L.J. Enman, A.S. Batchellor, S. Zou, S.W. Boettcher // *Chemistry of Materials*. – 2015. – V. 27. – № 22. – P. 7549–7558.

127. Osgood H. Transition metal (Fe, Co, Ni, and Mn) oxides for oxygen reduction and evolution bifunctional catalysts in alkaline media / H. Osgood, S. V. Devaguptapu, H. Xu, J. Cho, G. Wu // *Nano Today*. – 2016. – V. 11. – № 5. – P. 601–625.

128. Fan Y. Ni-Fe Nitride Nanoplates on Nitrogen-Doped Graphene as a Synergistic Catalyst for Reversible Oxygen Evolution Reaction and Rechargeable Zn-Air Battery / Y. Fan, S. Ida, A. Staykov, T. Akbay, H. Hagiwara, J. Matsuda, K. Kaneko, T. Ishihara // *Small*. – 2017. – V. 13. – № 25. – P. 1700099.

129. Anjum M.A.R. Boron- and Nitrogen-Codoped Molybdenum Carbide Nanoparticles Imbedded in a BCN Network as a Bifunctional Electrocatalyst for Hydrogen and Oxygen Evolution Reactions / M.A.R. Anjum, M.H. Lee, J.S. Lee // *ACS Catalysis*. – 2018. – V. 8. – № 9. – P. 8296–8305.

130. Wang H.F. Bifunctional Transition Metal Hydroxysulfides: Room-Temperature Sulfurization and Their Applications in Zn–Air Batteries / H.F. Wang, C. Tang, B. Wang, B.Q. Li, Q. Zhang // *Advanced Materials*. – 2017. – V. 29. – № 35. – P. 1702327.

131. Masa J. Low Overpotential Water Splitting Using Cobalt-Cobalt Phosphide Nanoparticles Supported on Nickel Foam / J. Masa, S. Barwe, C. Andronescu, I. Sinev, A. Ruff, K. Jayaramulu, K. Elumeeva, B. Konkena, B. Roldan Cuenya, W. Schuhmann // *ACS Energy Letters*. – 2016. – V. 1. – № 6. – P. 1192–1198.

132. Suntivich J. Design principles for oxygen-reduction activity on perovskite oxide catalysts for fuel cells and metal–air batteries / J. Suntivich, H.A. Gasteiger, N. Yabuuchi, H. Nakanishi, J.B. Goodenough, Y. Shao-Horn // *Nature Chemistry*. – 2011. – V. 3. – № 7. – P. 546–550.

133. Yamada I. Synergistically Enhanced Oxygen Evolution Reaction Catalysis for Multielement Transition-Metal Oxides / I. Yamada, A. Takamatsu, K. Asai, H. Ohzuku, T. Shirakawa, T. Uchimura, S. Kawaguchi, H. Tsukasaki, S. Mori, K. Wada, H. Ikeno, S. Yagi // *ACS Applied Energy Materials*. – 2018. – V. 1. – № 8. – P. 3711–3721.

134. Xiao J. Surface Structure Dependent Electrocatalytic Activity of Co₃O₄ Anchored on Graphene Sheets toward Oxygen Reduction Reaction / J. Xiao, Q. Kuang, S. Yang, F. Xiao, S. Wang, L. Guo // *Scientific Reports*. – 2013. – V. 3. – № 1. – P. 1–8.

135. He X. A Co/metal–organic-framework bifunctional electrocatalyst: The effect of the surface cobalt oxidation state on oxygen evolution/reduction reactions in an alkaline electrolyte / X. He, F. Yin, G. Li // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2015. – V. 40. – № 31. – P. 9713–9722.

136. Meng Y. Structure-property relationship of bifunctional MnO₂ nanostructures: Highly efficient, ultra-stable electrochemical water oxidation and oxygen reduction reaction catalysts identified in alkaline media / Y. Meng, W. Song, H. Huang, Z. Ren, S.Y. Chen, S.L. Suib // *Journal of the*

American Chemical Society. – 2014. – V. 136. – № 32. – P. 11452–11464.

137. Mladenović D. Transition metal oxides for bifunctional ORR/OER electrocatalysis in unitized regenerative fuel cells / D. Mladenović, A. Mladenović, D.M.F. Santos, A.B. Yurtcan, Š. Miljanić, S. Mentus, B. Šljukić // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2023. – V. 946. – P. 117709.

138. Liu X. Metal (Ni, Co)-Metal Oxides/Graphene Nanocomposites as Multifunctional Electrocatalysts / X. Liu, W. Liu, M. Ko, M. Park, M.G. Kim, P. Oh, S. Chae, S. Park, A. Casimir, G. Wu, J. Cho // *Advanced Functional Materials*. – 2015. – V. 25. – № 36. – P. 5799–5808.

139. Ma T.Y. Synthesis of Highly Active and Stable Spinel-Type Oxygen Evolution Electrocatalysts by a Rapid Inorganic Self-Templating Method / T.Y. Ma, S. Dai, M. Jaroniec, S.Z. Qiao // *Chemistry – A European Journal*. – 2014. – V. 20. – № 39. – P. 12669–12676.

140. Lee E. Composition effects of spinel $Mn_xCo_{3-x}O_4$ nanoparticles on their electrocatalytic properties in oxygen reduction reaction in alkaline media / E. Lee, J.H. Jang, Y.U. Kwon // *Journal of Power Sources*. – 2015. – V. 273. – P. 735–741.

141. Yang Y. Octahedral spinel electrocatalysts for alkaline fuel cells / Y. Yang, Y. Xiong, M.E. Holtz, X. Feng, R. Zeng, G. Chen, F.J. DiSalvo, D.A. Muller, H.D. Abruña // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. – 2019. – V. 116. – № 49. – P. 24425–24432.

142. Wang H.Y. Ni^{3+} -Induced Formation of Active NiOOH on the Spinel Ni–Co Oxide Surface for Efficient Oxygen Evolution Reaction / H.Y. Wang, Y.Y. Hsu, R. Chen, T.S. Chan, H.M. Chen, B. Liu // *Advanced Energy Materials*. – 2015. – V. 5. – № 10. – P. 1500091.

143. Li Y. $Ni_xCo_{3-x}O_4$ Nanowire Arrays for Electrocatalytic Oxygen Evolution / Y. Li, P. Hasin, Y. Wu // *Advanced Materials*. – 2010. – V. 22. – № 17. – P. 1926–1929.

144. Lambert T.N. Electrodeposited $Ni_xCo_{3-x}O_4$ nanostructured films as bifunctional oxygen electrocatalysts / T.N. Lambert, J.A. Vigil, S.E. White, D.J. Davis, S.J. Limmer, P.D. Burton, E.N. Coker, T.E. Beechem, M.T. Brumbach // *Chemical Communications*. – 2015. – V. 51. – № 46. – P. 9511–9514.

145. Ashok A. Highly active and stable bi-functional $NiCoO_2$ catalyst for oxygen reduction and oxygen evolution reactions in alkaline medium / A. Ashok, A. Kumar, J. Ponraj, S.A. Mansour, F. Tarlochan // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2019. – V. 44. – № 31. – P. 16603–16614.

146. He X. $NiMnO_3/NiMn_2O_4$ Oxides Synthesized via the Aid of Pollen: Ilmenite/Spinel Hybrid Nanoparticles for Highly Efficient Bifunctional Oxygen Electrocatalysis / X. He, F. Yin, Y. Li, H. Wang, J. Chen, Y. Wang, B. Chen // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2016. – V. 8. – № 40. – P. 26740–26757.

147. Louie M.W. An investigation of thin-film Ni-Fe oxide catalysts for the electrochemical evolution of oxygen / M.W. Louie, A.T. Bell // *Journal of the American Chemical Society*. – 2013. –

V. 135. – № 33. – P. 12329–12337.

148. Feng C. Fe-Based Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reaction: Progress and Perspectives / C. Feng, M.B. Faheem, J. Fu, Y. Xiao, C. Li, Y. Li // *ACS Catalysis*. – 2020. – V. 10. – № 7. – P. 4019–4047.

149. Li P. Solvothermally synthesized graphene nanosheets supporting spinel NiFe₂O₄ nanoparticles as an efficient electrocatalyst for the oxygen reduction reaction / P. Li, R. Ma, Y. Zhou, Y. Chen, Z. Zhou, G. Liu, Q. Liu, G. Peng, J. Wang // *RSC Advances*. – 2015. – V. 5. – № 55. – P. 44476–44482.

150. Morawa Eblagon K. Relationships between texture, surface chemistry and performance of N-doped carbon xerogels in the oxygen reduction reaction / K. Morawa Eblagon, N. Rey-Raap, J.L. Figueiredo, M.F. R. Pereira // *Applied Surface Science*. – 2021. – V. 548. – P. 149242.

151. Nagaiah T.C. Nitrogen-doped carbon nanotubes as a cathode catalyst for the oxygen reduction reaction in alkaline medium / T.C. Nagaiah, S. Kundu, M. Bron, M. Muhler, W. Schuhmann // *Electrochemistry Communications*. – 2010. – V. 12. – № 3. – P. 338–341.

152. Murdachaew G. Oxygen Evolution Reaction on Nitrogen-Doped Defective Carbon Nanotubes and Graphene / G. Murdachaew, K. Laasonen // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2018. – V. 122. – № 45. – P. 25882–25892.

153. Tian G.L. Nitrogen-doped graphene/carbon nanotube hybrids: In situ formation on bifunctional catalysts and their superior electrocatalytic activity for oxygen evolution/reduction reaction / G.L. Tian, M.Q. Zhao, D. Yu, X.Y. Kong, J.Q. Huang, Q. Zhang, F. Wei // *Small*. – 2014. – V. 10. – № 11. – P. 2251–2259.

154. Yang H. Bin. Identification of catalytic sites for oxygen reduction and oxygen evolution in N-doped graphene materials: Development of highly efficient metal-free bifunctional electrocatalyst / H. Bin Yang, J. Miao, S.F. Hung, J. Chen, H.B. Tao, X. Wang, L. Zhang, R. Chen, J. Gao, H.M. Chen, L. Dai, B. Liu // *Science Advances*. – 2016. – V. 2. – № 4. – P. 1–12.

155. Zhao Y. Nitrogen-doped carbon nanomaterials as non-metal electrocatalysts for water oxidation / Y. Zhao, R. Nakamura, K. Kamiya, S. Nakanishi, K. Hashimoto // *Nature Communications*. – 2013. – V. 4. – № 1. – P. 1–7.

156. Wütscher A. Nitrogen-Doped Metal-Free Carbon Materials Derived from Cellulose as Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction / A. Wütscher, T. Eckhard, D. Hiltrop, K. Lotz, W. Schuhmann, C. Andronesco, M. Muhler // *ChemElectroChem*. – 2019. – V. 6. – № 2. – P. 514–521.

157. Xing T. Observation of active sites for oxygen reduction reaction on nitrogen-doped multilayer graphene / T. Xing, Y. Zheng, L.H. Li, B.C.C. Cowie, D. Gunzelmann, S.Z. Qiao, S. Huang, Y. Chen // *ACS Nano*. – 2014. – V. 8. – № 7. – P. 6856–6862.

158. Wang N. Graphitic Nitrogen Is Responsible for Oxygen Electroreduction on Nitrogen-Doped

Carbons in Alkaline Electrolytes: Insights from Activity Attenuation Studies and Theoretical Calculations / N. Wang, B. Lu, L. Li, W. Niu, Z. Tang, X. Kang, S. Chen // *ACS Catalysis*. – 2018. – V. 8. – № 8. – P. 6827–6836.

159. Sheng Z.H. Catalyst-free synthesis of nitrogen-doped graphene via thermal annealing graphite oxide with melamine and its excellent electrocatalysis / Z.H. Sheng, L. Shao, J.J. Chen, W.J. Bao, F. Bin Wang, X.H. Xia // *ACS Nano*. – 2011. – V. 5. – № 6. – P. 4350–4358.

160. Rocha R. Tuning CNT Properties for Metal-Free Environmental Catalytic Applications / R. Rocha, O. Soares, J. Figueiredo, M. Pereira // *C*. – 2016. – V. 2. – № 3. – P. 17.

161. Cardoso E.S.F. Effects of N and O groups for oxygen reduction reaction on one- and two-dimensional carbonaceous materials / E.S.F. Cardoso, G. V. Fortunato, I. Palm, E. Kibena-Pöldsepp, A.S. Greco, J.L.R. Júnior, A. Kikas, M. Merisalu, V. Kisand, V. Sammelselg, K. Tammeveski, G. Maia // *Electrochimica Acta*. – 2020. – V. 344. – P. 136052.

162. Gabe A. Understanding of oxygen reduction reaction by examining carbon-oxygen gasification reaction and carbon active sites on metal and heteroatoms free carbon materials of different porosities and structures / A. Gabe, R. Ruiz-Rosas, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós // *Carbon*. – 2019. – V. 148. – P. 430–440.

163. Chai G.L. Active sites and mechanisms for oxygen reduction reaction on nitrogen-doped carbon alloy catalysts: Stone-wales defect and curvature effect / G.L. Chai, Z. Hou, D.J. Shu, T. Ikeda, K. Terakura // *Journal of the American Chemical Society*. – 2014. – V. 136. – № 39. – P. 13629–13640.

164. Patowary S. Oxygen Reduction Reaction Catalysed by Supported Nanoparticles: Advancements and Challenges / S. Patowary, R. Chetry, C. Goswami, B. Chutia, P. Bharali // *ChemCatChem*. – 2022. – V. 14. – № 7. – P. 1–23.

165. Cheng H. Hierarchical NiCo₂O₄ nanosheet-decorated carbon nanotubes towards highly efficient electrocatalyst for water oxidation / H. Cheng, Y.Z. Su, P.Y. Kuang, G.F. Chen, Z.Q. Liu // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2015. – V. 3. – № 38. – P. 19314–19321.

166. Ge X. Dual-phase spinel MnCo₂O₄ and spinel MnCo₂O₄/nanocarbon hybrids for electrocatalytic oxygen reduction and evolution / X. Ge, Y. Liu, F.W.T. Goh, T.S.A. Hor, Y. Zong, P. Xiao, Z. Zhang, S.H. Lim, B. Li, X. Wang, Z. Liu // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2014. – V. 6. – № 15. – P. 12684–12691.

167. Yan W. An Efficient Bifunctional Electrocatalyst Based on Strongly Coupled CoFe₂O₄/Carbon Nanotubes Hybrid for Oxygen Reduction and Oxygen Evolution / W. Yan, W. Bian, C. Jin, J.H. Tian, R. Yang // *Electrochimica Acta*. – 2015. – V. 177. – P. 65–72.

168. Li P. Spinel nickel ferrite nanoparticles strongly cross-linked with multiwalled carbon nanotubes as a bi-efficient electrocatalyst for oxygen reduction and oxygen evolution / P. Li, R. Ma, Y.

Zhou, Y. Chen, Q. Liu, G. Peng, Z. Liang, J. Wang // RSC Advances. – 2015. – V. 5. – № 90. – P. 73834–73841.

169. Wojdyr M. Fityk: a general-purpose peak fitting program / M. Wojdyr // Journal of Applied Crystallography. – 2010. – V. 43. – № 5–1. – P. 1126–1128.

170. Sadezky A. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information / A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, U. Pöschl // Carbon. – 2005. – V. 43. – № 8. – P. 1731–1742.

171. Schneider C.A. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis / C.A. Schneider, W.S. Rasband, K.W. Eliceiri // Nature Methods. – 2012. – V. 9. – № 7. – P. 671–675.

172. Chen D. Nonstoichiometric Oxides as Low-Cost and Highly-Efficient Oxygen Reduction/Evolution Catalysts for Low-Temperature Electrochemical Devices / D. Chen, C. Chen, Z.M. Baiyee, Z. Shao, F. Ciucci // Chemical Reviews. – 2015. – V. 115. – № 18. – P. 9869–9921.

173. Kazakova M.A. Fe-Mo and Co-Mo Catalysts with Varying Composition for Multi-Walled Carbon Nanotube Growth / M.A. Kazakova, V.L. Kuznetsov, S.N. Bokova-Sirosh, D. V. Krasnikov, G. V. Golubtsov, A.I. Romanenko, I.P. Prosvirin, A. V. Ishchenko, A.S. Orekhov, A.L. Chuvilin, E.D. Obraztsova // physica status solidi (b). – 2018. – V. 255. – № 1. – P. 1700260.

174. Golubtsov G. V. Mono-, Bi-, and Trimetallic Catalysts for the Synthesis of Multiwalled Carbon Nanotubes Based on Iron Subgroup Metals / G. V. Golubtsov, M.A. Kazakova, A.G. Selyutin, A. V. Ishchenko, V.L. Kuznetsov // Journal of Structural Chemistry. – 2020. – V. 61. – № 4. – P. 640–651.

175. Kuznetsov V.L. In situ and ex situ time resolved study of multi-component Fe-Co oxide catalyst activation during MWNT synthesis / V.L. Kuznetsov, D. V. Krasnikov, A.N. Schmakov, K. V. Elumeeva // physica status solidi (b). – 2012. – V. 249. – № 12. – P. 2390–2394.

176. Andreev A.S. Internal field ^{59}Co NMR study of cobalt-iron nanoparticles during the activation of CoFe_2/CaO catalyst for carbon nanotube synthesis / A.S. Andreev, D. V. Krasnikov, V.I. Zaikovskii, S. V. Cherepanova, M.A. Kazakova, O.B. Lapina, V.L. Kuznetsov, J. d’Espinose de Lacaillerie // Journal of Catalysis. – 2018. – V. 358. – P. 62–70.

177. Larouche N. Classifying nanostructured carbons using graphitic indices derived from Raman spectra / N. Larouche, B.L. Stansfield // Carbon. – 2010. – V. 48. – № 3. – P. 620–629.

178. Müllen K. Common force field for graphite and polycyclic aromatic hydrocarbons / K. Müllen, C. Castiglioni, G. Zerbi // Physical Review B. – 1999. – V. 60. – № 18. – P. 12710.

179. Dippel B. NIR FT Raman spectroscopic study of flame soot / B. Dippel, H. Jander, J. Heintzenberg // Physical Chemistry Chemical Physics. – 1999. – V. 1. – № 20. – P. 4707–4712.

180. Cuesta A. Raman microprobe studies on carbon materials / A. Cuesta, P. Dhamelincourt, J. Laureyns, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón // Carbon. – 1994. – V. 32. – № 8. – P. 1523–1532.

181. Rodríguez-Reinoso F. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis / F. Rodríguez-

Reinoso // *Carbon*. – 1998. – V. 36. – № 3. – P. 159–175.

182. Bokova-Sirosh S.N. Investigation of defectiveness of multiwalled carbon nanotubes produced with Fe–Co catalysts of different composition / S.N. Bokova-Sirosh, V.L. Kuznetsov, A.I. Romanenko, M.A. Kazakova, D. V. Krasnikov, E.N. Tkachev, Y.I. Yuzyuk, E.D. Obratsova // *Journal of Nanophotonics*. – 2016. – V. 10. – № 1. – P. 012526.

183. Krasnikov D. V. Side reaction in catalytic CVD growth of carbon nanotubes: Surface pyrolysis of a hydrocarbon precursor with the formation of lateral carbon deposits / D. V. Krasnikov, V.L. Kuznetsov, A.I. Romanenko, A.N. Shmakov // *Carbon*. – 2018. – V. 139. – P. 105–117.

184. Thommes M. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) / M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing // *Pure and Applied Chemistry*. – 2015. – V. 87. – № 9–10. – P. 1051–1069.

185. Yang Q.H. Adsorption and capillarity of nitrogen in aggregated multi-walled carbon nanotubes / Q.H. Yang, P.X. Hou, S. Bai, M.Z. Wang, H.M. Cheng // *Chemical Physics Letters*. – 2001. – V. 345. – № 1–2. – P. 18–24.

186. Toebes M.L. The influence of oxidation on the texture and the number of oxygen-containing surface groups of carbon nanofibers / M.L. Toebes, J.M.P. Van Heeswijk, J.H. Bitter, A. Jos van Dillen, K.P. De Jong // *Carbon*. – 2004. – V. 42. – № 2. – P. 307–315.

187. Casiraghi C. Raman intensity of graphene / C. Casiraghi // *physica status solidi (b)*. – 2011. – V. 248. – № 11. – P. 2593–2597.

188. Suboch A.N. Observation of the superstructural diffraction peak in the nitrogen doped carbon nanotubes: Simulation of the structure / A.N. Suboch, S. V. Cherepanova, L.S. Kibis, D.A. Svintsitskiy, O.A. Stonkus, A.I. Boronin, V. V. Chesnokov, A.I. Romanenko, Z.R. Ismagilov, O.Y. Podyacheva // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. – 2016. – V. 24. – № 8. – P. 520–530.

189. Arkhipova E.A. Structural evolution of nitrogen-doped carbon nanotubes: From synthesis and oxidation to thermal defunctionalization / E.A. Arkhipova, A.S. Ivanov, N.E. Strokova, S.A. Chernyak, A. V. Shumyantsev, K.I. Maslakov, S. V. Savilov, V. V. Lunin // *Carbon*. – 2017. – V. 125. – P. 20–31.

190. Zhang X. An Open Gate for High-Density Metal Ions in N-Doped Carbon Networks: Powering Fe-N-C Catalyst Efficiency in the Oxygen Reduction Reaction / X. Zhang, L. Truong-Phuoc, X. Liao, G. Tuci, E. Fonda, V. Papaefthymiou, S. Zafeiratos, G. Giambastiani, S. Pronkin, C. Pham-Huu // *ACS Catalysis*. – 2021. – V. 11. – № 14. – P. 8915–8928.

191. Jansen R.J.J. XPS of nitrogen-containing functional groups on activated carbon / R.J.J. Jansen, H. van Bekkum // *Carbon*. – 1995. – V. 33. – № 8. – P. 1021–1027.

192. Tsoufis T. Controlled preparation of carbon nanotube-iron oxide nanoparticle hybrid materials by a modified wet impregnation method / T. Tsoufis, A.P. Douvalis, C.E. Lekka, P.N. Trikalitis, T. Bakas, D. Gournis // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2013. – V. 15. – № 9. – P. 1–18.
193. Elumeeva K. Bifunctional Oxygen Reduction/Oxygen Evolution Activity of Mixed Fe/Co Oxide Nanoparticles with Variable Fe/Co Ratios Supported on Multiwalled Carbon Nanotubes / K. Elumeeva, M.A. Kazakova, D.M. Morales, D. Medina, A. Selyutin, G. Golubtsov, Y. Ivanov, V. Kuznetsov, A. Chuvilin, H. Antoni, M. Muhler, W. Schuhmann, J. Masa // *ChemSusChem*. – 2018. – V. 11. – № 7. – P. 1204–1214.
194. Kundu S. Thermal Stability and Reducibility of Oxygen-Containing Functional Groups on Multiwalled Carbon Nanotube Surfaces: A Quantitative High-Resolution XPS and TPD/TPR Study / S. Kundu, Y. Wang, W. Xia, M. Muhler // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2008. – V. 112. – № 43. – P. 16869–16878.
195. Biesinger M.C. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni / M.C. Biesinger, B.P. Payne, A.P. Grosvenor, L.W.M. Lau, A.R. Gerson, R.S.C. Smart // *Applied Surface Science*. – 2011. – V. 257. – № 7. – P. 2717–2730.
196. Yang J. Synthesis and characterization of Cobalt hydroxide, cobalt oxyhydroxide, and cobalt oxide nanodiscs / J. Yang, H. Liu, W.N. Martens, R.L. Frost // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2010. – V. 114. – № 1. – P. 111–119.
197. Grosvenor A.P. Investigation of multiplet splitting of Fe2p XPS spectra and bonding in iron compounds / A.P. Grosvenor, B.A. Kobe, M.C. Biesinger, N.S. McIntyre // *Surface and Interface Analysis*. – 2004. – V. 36. – № 12. – P. 1564–1574.
198. Neilson G.W. The Coordination of Metal Aquaions / G.W. Neilson, J.E. Enderby // *Advances in Inorganic Chemistry*. – 1989. – V. 34. – № C. – P. 195–218.
199. Persson I. Hydrated metal ions in aqueous solution: How regular are their structures? / I. Persson // *Pure and Applied Chemistry*. – 2010. – V. 82. – № 10. – P. 1901–1917.
200. Cornell R.M. Review of the hydrolysis of iron(III) and the crystallization of amorphous iron(III) hydroxide hydrate / R.M. Cornell, R. Giovanoli, W. Schneider // *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. – 1989. – V. 46. – № 2. – P. 115–134.
201. Indra A. Unification of catalytic water oxidation and oxygen reduction reactions: Amorphous beat crystalline cobalt iron oxides / A. Indra, P.W. Menezes, N.R. Sahraie, A. Bergmann, C. Das, M. Tallarida, D. Schmeißer, P. Strasser, M. Driess // *Journal of the American Chemical Society*. – 2014. – V. 136. – № 50. – P. 17530–17536.
202. Trotochaud L. Solution-cast metal oxide thin film electrocatalysts for oxygen evolution / L. Trotochaud, J.K. Ranney, K.N. Williams, S.W. Boettcher // *Journal of the American Chemical Society*. – 2012. – V. 134. – № 41. – P. 17253–17261.

203. Smith R.D.L. Water oxidation catalysis: Electrocatalytic response to metal stoichiometry in amorphous metal oxide films containing iron, cobalt, and nickel / R.D.L. Smith, M.S. Prévot, R.D. Fagan, S. Trudel, C.P. Berlinguette // *Journal of the American Chemical Society*. – 2013. – V. 135. – № 31. – P. 11580–11586.
204. Burke M.S. Cobalt-Iron (Oxy)hydroxide Oxygen Evolution Electrocatalysts: The Role of Structure and Composition on Activity, Stability, and Mechanism / M.S. Burke, M.G. Kast, L. Trotochaud, A.M. Smith, S.W. Boettcher // *Journal of the American Chemical Society*. – 2015. – V. 137. – № 10. – P. 3638–3648.
205. Zhang Z. An overview of metal oxide materials as electrocatalysts and supports for polymer electrolyte fuel cells / Z. Zhang, J. Liu, J. Gu, L. Su, L. Cheng // *Energy and Environmental Science*. – 2014. – V. 7. – № 8. – P. 2535–2558.
206. Zhu H. Monodisperse $M_xFe_{3-x}O_4$ ($M = Fe, Cu, Co, Mn$) nanoparticles and their electrocatalysis for oxygen reduction reaction / H. Zhu, S. Zhang, Y.X. Huang, L. Wu, S. Sun // *Nano Letters*. – 2013. – V. 13. – № 6. – P. 2947–2951.
207. Seo B. Size-Dependent Activity Trends Combined with in Situ X-ray Absorption Spectroscopy Reveal Insights into Cobalt Oxide/Carbon Nanotube-Catalyzed Bifunctional Oxygen Electrocatalysis / B. Seo, Y.J. Sa, J. Woo, K. Kwon, J. Park, T.J. Shin, H.Y. Jeong, S.H. Joo // *ACS Catalysis*. – 2016. – V. 6. – № 7. – P. 4347–4355.
208. Barros W.R.P. Oxygen reduction to hydrogen peroxide on Fe_3O_4 nanoparticles supported on Printex carbon and Graphene / W.R.P. Barros, Q. Wei, G. Zhang, S. Sun, M.R.V. Lanza, A.C. Tavares // *Electrochimica Acta*. – 2015. – V. 162. – P. 263–270.
209. Liang Y. Oxygen reduction electrocatalyst based on strongly coupled cobalt oxide nanocrystals and carbon nanotubes / Y. Liang, H. Wang, P. Diao, W. Chang, G. Hong, Y. Li, M. Gong, L. Xie, J. Zhou, J. Wang, T.Z. Regier, F. Wei, H. Dai // *Journal of the American Chemical Society*. – 2012. – V. 134. – № 38. – P. 15849–15857.
210. Wu K.H. A Discussion on the Activity Origin in Metal-Free Nitrogen-Doped Carbons For Oxygen Reduction Reaction and their Mechanisms / K.H. Wu, D.W. Wang, D.S. Su, I.R. Gentle // *ChemSusChem*. – 2015. – V. 8. – № 17. – P. 2772–2788.
211. Zhao A. Spinel Mn-Co oxide in N-doped carbon nanotubes as a bifunctional electrocatalyst synthesized by oxidative cutting / A. Zhao, J. Masa, W. Xia, A. Maljusch, M.G. Willinger, G. Clavel, K. Xie, R. Schlögl, W. Schuhmann, M. Muhler // *Journal of the American Chemical Society*. – 2014. – V. 136. – № 21. – P. 7551–7554.
212. Kazakova M.A. Nitrogen and Oxygen Functionalization of Multi-Walled Carbon Nanotubes for Tuning the Bifunctional Oxygen Reduction/Oxygen Evolution Performance of Supported FeCo Oxide Nanoparticles / M.A. Kazakova, A. Koul, G. V. Golubtsov, A.G. Selyutin, A. V. Ishchenko, R.I.

- Kvon, B.A. Kolesov, W. Schuhmann, D.M. Morales // *ChemElectroChem*. – 2021. – V. 8. – № 15. – P. 2803–2816.
213. Wang C. The electromagnetic property of chemically reduced graphene oxide and its application as microwave absorbing material / C. Wang, X. Han, P. Xu, X. Zhang, Y. Du, S. Hu, J. Wang, X. Wang // *Applied Physics Letters*. – 2011. – V. 98. – № 7. – P. 072906.
214. Masa J. On the Role of Metals in Nitrogen-Doped Carbon Electrocatalysts for Oxygen Reduction / J. Masa, W. Xia, M. Muhler, W. Schuhmann // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2015. – V. 54. – № 35. – P. 10102–10120.
215. Ismagilov Z.R. Structure and electrical conductivity of nitrogen-doped carbon nanofibers / Z.R. Ismagilov, A.E. Shalagina, O.Y. Podyacheva, A. V. Ischenko, L.S. Kibis, A.I. Boronin, Y.A. Chesalov, D.I. Kochubey, A.I. Romanenko, O.B. Anikeeva, T.I. Buryakov, E.N. Tkachev // *Carbon*. – 2009. – V. 47. – № 8. – P. 1922–1929.
216. Ngidi N.P.D. Effect of Doping Temperatures and Nitrogen Precursors on the Physicochemical, Optical, and Electrical Conductivity Properties of Nitrogen-Doped Reduced Graphene Oxide / N.P.D. Ngidi, M.A. Ollengo, V.O. Nyamori // *Materials*. – 2019. – V. 12. – № 20.
217. Ray S.C. Electrical and electronic properties of nitrogen doped amorphous carbon (a-CN_x) thin films / S.C. Ray, W. Mbiombi, P. Papakonstantinou // *Current Applied Physics*. – 2014. – V. 14. – № 12. – P. 1845–1848.
218. Zhao Y. Efficient bifunctional Fe/C/N electrocatalysts for oxygen reduction and evolution reaction / Y. Zhao, K. Kamiya, K. Hashimoto, S. Nakanishi // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2015. – V. 119. – № 5. – P. 2583–2588.
219. Dresp S. An efficient bifunctional two-component catalyst for oxygen reduction and oxygen evolution in reversible fuel cells, electrolyzers and rechargeable air electrodes / S. Dresp, F. Luo, R. Schmack, S. Köhl, M. Gliech, P. Strasser // *Energy & Environmental Science*. – 2016. – V. 9. – № 6. – P. 2020–2024.
220. Mosa I.M. Tunable mesoporous manganese oxide for high performance oxygen reduction and evolution reactions / I.M. Mosa, S. Biswas, A.M. El-Sawy, V. Botu, C. Guild, W. Song, R. Ramprasad, J.F. Rusling, S.L. Suib // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2015. – V. 4. – № 2. – P. 620–631.
221. Chen Y. Enhanced stability of Pt electrocatalysts by nitrogen doping in CNTs for PEM fuel cells / Y. Chen, J. Wang, H. Liu, R. Li, X. Sun, S. Ye, S. Knights // *Electrochemistry Communications*. – 2009. – V. 11. – № 10. – P. 2071–2076.
222. Bae G. The role of nitrogen in a carbon support on the increased activity and stability of a Pt catalyst in electrochemical hydrogen oxidation / G. Bae, D.H. Youn, S. Han, J.S. Lee // *Carbon*. – 2013. – V. 51. – № 1. – P. 274–281.

223. He D. Nitrogen-doped reduced graphene oxide supports for noble metal catalysts with greatly enhanced activity and stability / D. He, Y. Jiang, H. Lv, M. Pan, S. Mu // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2013. – V. 132–133. – P. 379–388.
224. Corrigan D.A. The Catalysis of the Oxygen Evolution Reaction by Iron Impurities in Thin Film Nickel Oxide Electrodes / D.A. Corrigan // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1987. – V. 134. – № 2. – P. 377–384.
225. Kazakova M.A. Fe/Co/Ni mixed oxide nanoparticles supported on oxidized multi-walled carbon nanotubes as electrocatalysts for the oxygen reduction and the oxygen evolution reactions in alkaline media / M.A. Kazakova, D.M. Morales, C. Andronescu, K. Elumeeva, A.G. Selyutin, A. V. Ishchenko, G. V. Golubtsov, S. Dieckhöfer, W. Schuhmann, J. Masa // *Catalysis Today*. – 2020. – V. 357. – P. 259–268.
226. Bodak O. Microstructure, crystal structure and electrical properties of $\text{Cu}_{0.1}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ ceramics obtained at different sintering conditions / O. Bodak, L. Akselrud, P. Demchenko, B. Kotur, O. Mrooz, I. Hadzaman, O. Shpotyuk, F. Aldinger, H. Seifert, S. Volkov, V. Pekhnyo // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2002. – V. 347. – № 1–2. – P. 14–23.
227. Wu H. $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ ratio dependence of electromagnetic wave absorption in hierarchical $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{-CoNiO}_2$ hybrids / H. Wu, G. Wu, Y. Ren, L. Yang, L. Wang, X. Li // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2015. – V. 3. – № 29. – P. 7677–7690.
228. Darbar D. Studies on spinel cobaltites, MCo_2O_4 ($\text{M} = \text{Mn, Zn, Fe, Ni and Co}$) and their functional properties / D. Darbar, M.R. Anilkumar, V. Rajagopalan, I. Bhattacharya, H.I. Elim, T. Ramakrishnappa, F.I. Ezema, R. Jose, M. V. Reddy // *Ceramics International*. – 2018. – V. 44. – № 5. – P. 4630–4639.
229. Chia-Ching W. Investigation of the properties of nanostructured Li-doped NiO films using the modified spray pyrolysis method / W. Chia-Ching, Y. Cheng-Fu // *Nanoscale Research Letters*. – 2013. – V. 8. – № 1. – P. 1–5.
230. Long N.V. Related magnetic properties of CoFe_2O_4 cobalt ferrite particles synthesised by the polyol method with NaBH_4 and heat treatment: new micro and nanoscale structures / N.V. Long, Y. Yang, T. Teranishi, C.M. Thi, Y. Cao, M. Nogami // *RSC Advances*. – 2015. – V. 5. – № 70. – P. 56560–56569.
231. Marco J.F. Characterization of the Nickel Cobaltite, NiCo_2O_4 , Prepared by Several Methods: An XRD, XANES, EXAFS, and XPS Study / J.F. Marco, J.R. Gancedo, M. Gracia, J.L. Gautier, E. Ríos, F.J. Berry // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2000. – V. 153. – № 1. – P. 74–81.
232. Morales D.M. Trimetallic Mn-Fe-Ni Oxide Nanoparticles Supported on Multi-Walled Carbon Nanotubes as High-Performance Bifunctional ORR/OER Electrocatalyst in Alkaline Media / D.M. Morales, M.A. Kazakova, S. Dieckhöfer, A.G. Selyutin, G. V. Golubtsov, W. Schuhmann, J. Masa //

Advanced Functional Materials. – 2020. – V. 30. – № 6. – P. 1905992.

233. Stoerzinger K.A. Recent Insights into Manganese Oxides in Catalyzing Oxygen Reduction Kinetics / K.A. Stoerzinger, M. Risch, B. Han, Y. Shao-Horn // ACS Catalysis. – 2015. – V. 5. – № 10. – P. 6021–6031.

234. Carver J.C. Use of X-Ray Photoelectron Spectroscopy to Study Bonding in Cr, Mn, Fe, and Co Compounds / J.C. Carver, G.K. Schweitzer, T.A. Carlson // The Journal of Chemical Physics. – 1972. – V. 57. – № 2. – P. 973–982.

235. Liang Y. Co₃O₄ nanocrystals on graphene as a synergistic catalyst for oxygen reduction reaction / Y. Liang, Y. Li, H. Wang, J. Zhou, J. Wang, T. Regier, H. Dai // Nature Materials 2011 10:10. – 2011. – V. 10. – № 10. – P. 780–786.

236. Ahmed M.S. Development of Highly Active Bifunctional Electrocatalyst Using Co₃O₄ on Carbon Nanotubes for Oxygen Reduction and Oxygen Evolution / M.S. Ahmed, B. Choi, Y.B. Kim // Scientific Reports 2018 8:1. – 2018. – V. 8. – № 1. – P. 1–10.

237. Prabu M. CoMn₂O₄ nanoparticles anchored on nitrogen-doped graphene nanosheets as bifunctional electrocatalyst for rechargeable zinc–air battery / M. Prabu, P. Ramakrishnan, S. Shanmugam // Electrochemistry Communications. – 2014. – V. 41. – P. 59–63.

238. Mathur A. One-step synthesis of bifunctional iron-doped manganese oxide nanorods for rechargeable zinc–air batteries / A. Mathur, A. Halder // Catalysis Science & Technology. – 2019. – V. 9. – № 5. – P. 1245–1254.

239. Song W. Ni- and Mn-Promoted Mesoporous Co₃O₄: A Stable Bifunctional Catalyst with Surface-Structure-Dependent Activity for Oxygen Reduction Reaction and Oxygen Evolution Reaction / W. Song, Z. Ren, S.Y. Chen, Y. Meng, S. Biswas, P. Nandi, H.A. Elsen, P.X. Gao, S.L. Suib // ACS Applied Materials and Interfaces. – 2016. – V. 8. – № 32. – P. 20802–20813.

240. Trotochaud L. Nickel-Iron oxyhydroxide oxygen-evolution electrocatalysts: The role of intentional and incidental iron incorporation / L. Trotochaud, S.L. Young, J.K. Ranney, S.W. Boettcher // Journal of the American Chemical Society. – 2014. – V. 136. – № 18. – P. 6744–6753.

Приложение 1 – Результаты исследования Fe-Mo и Co-Mo катализаторов, полученные с помощью метода *in situ* РФА на синхротронном излучении

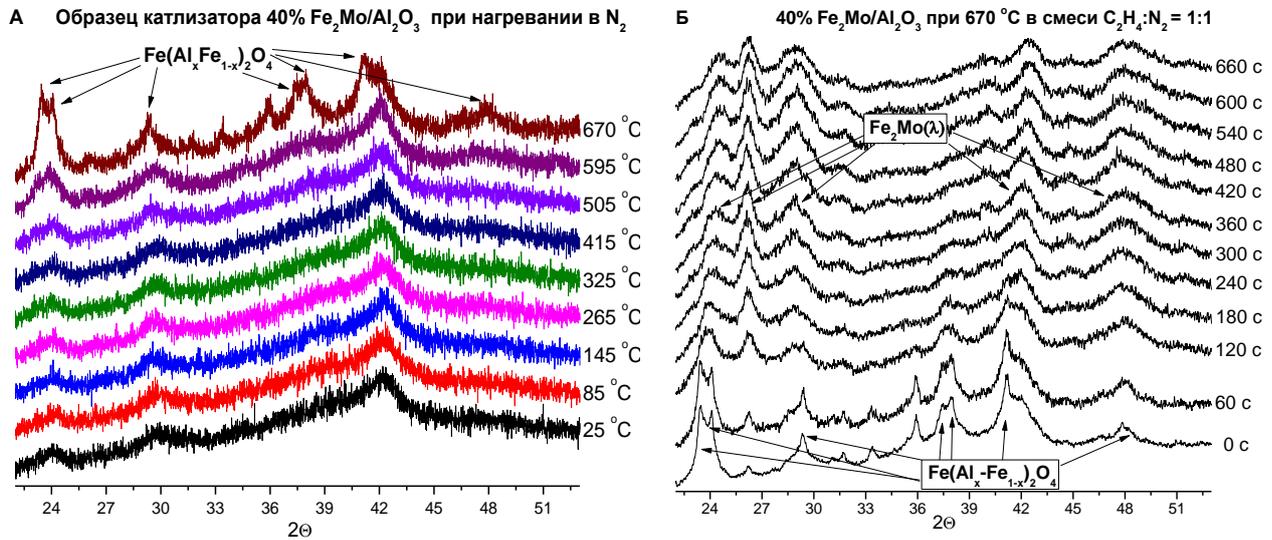


Рисунок П1 – Рентгенограммы катализатора 40% Fe₂Mo/Al₂O₃, записанные в следующих условиях обработки: А) – в ходе нагрева в потоке N₂ от 25 до 670 °C; Б) – после подачи смеси C₂H₄:N₂ при 670 °C. Указано суммарное время подачи этилена

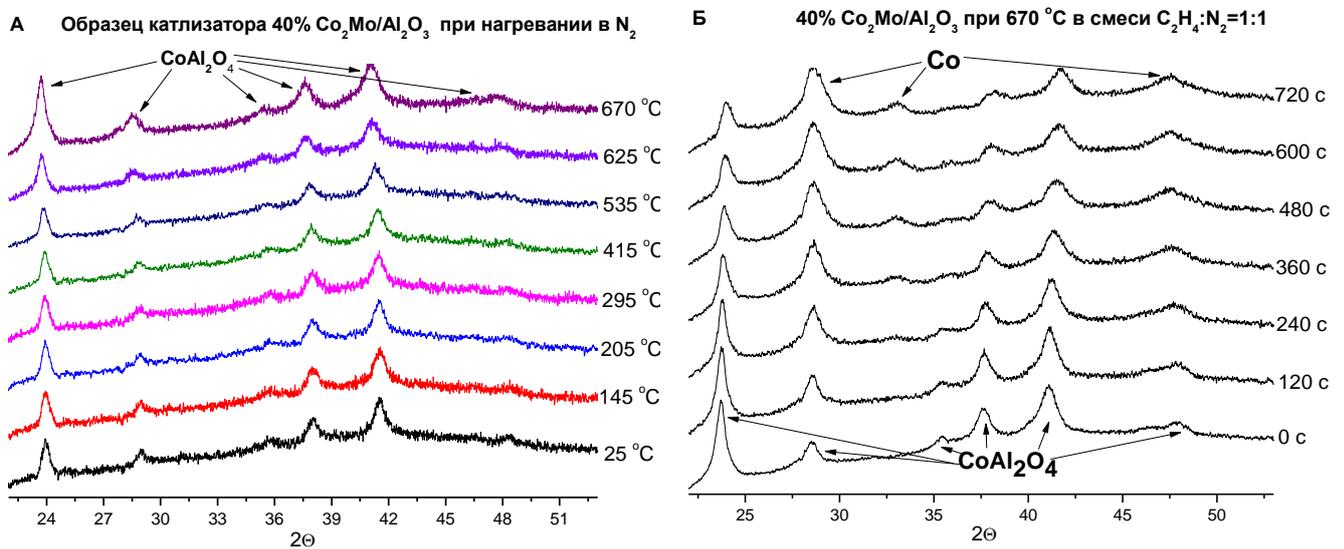


Рисунок П2 – Рентгенограммы катализатора 40% Co₂Mo/Al₂O₃, записанные в следующих условиях обработки: А) – в ходе нагрева в потоке N₂ от 25 до 670 °C; Б) – после подачи смеси C₂H₄:N₂ при 670 °C. Указано суммарное время подачи этилена

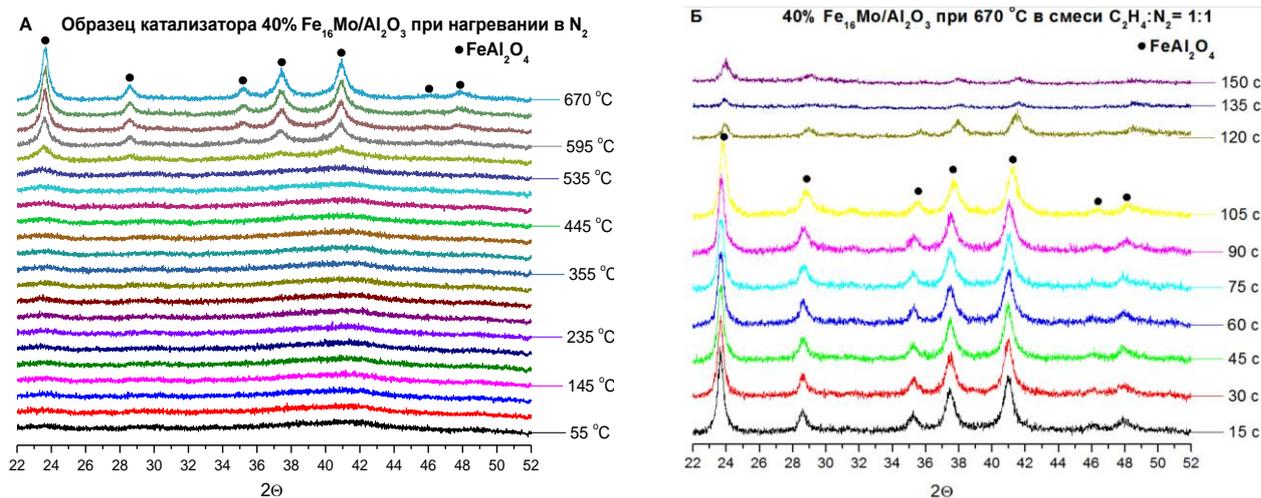


Рисунок ПЗ – Рентгенограммы катализатора 40%Fe₁₆Mo/Al₂O₃, записанные в следующих условиях обработки: А) – в ходе нагрева в потоке N₂ от 25 до 670 °С; Б) – после подачи смеси C₂H₄:N₂ при 670 °С. Указано суммарное время подачи этилена

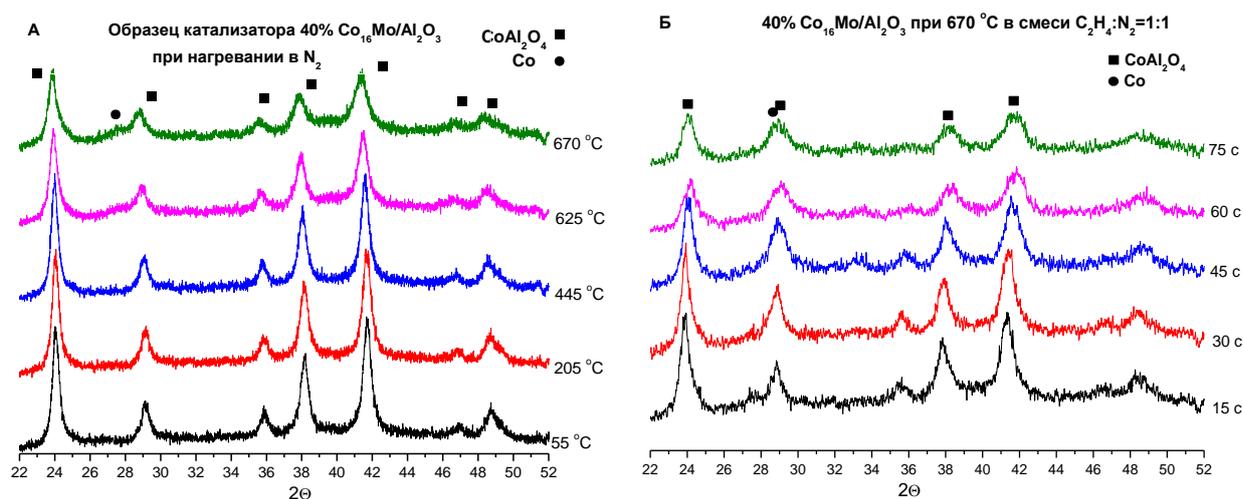


Рисунок П4 – Рентгенограммы катализатора 40% Co₁₆Mo/Al₂O₃, записанные в следующих условиях обработки: А) – в ходе нагрева в потоке N₂ от 25 до 670°С; Б) – после подачи смеси C₂H₄:N₂ при 670 °С. Указано суммарное время подачи этилена

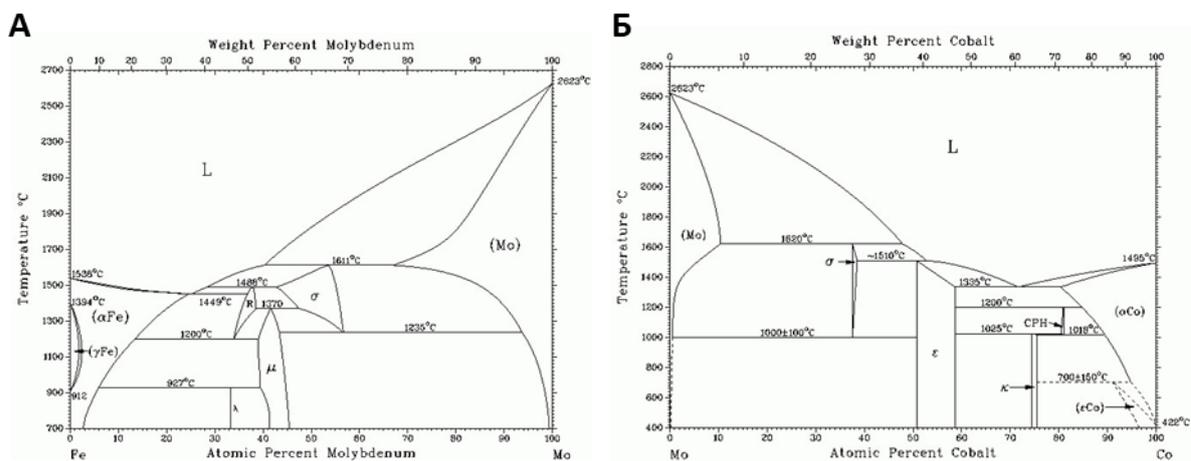


Рисунок П5 – Фазовые диаграммы: А) – Fe-Мо; Б) – Со-Мо

Приложение 2 – Результаты определения содержания металлов в одно-, двух- и трехкомпонентных оксидных Fe, Ni, Co и Mn/(N-)МУНТ-Ох композитных материалах, полученные с помощью метода РФЛА

Таблица П1 – Содержание и соотношение металлов в оксидных Fe_xCo_{1-x} /МУНТ-Ох образцах, определенное методом РФЛА

Номинальный состав образца, запланированный при синтезе	Fe, масс.%	Co, масс.%	Общее содержание металлов*, масс.%	Фактический состав образца**
Fe	13.4	-	13.4	Fe_1
$Fe_{0.9}Co_{0.1}$	12.2	1.5	13.7	$Fe_{0.89}Co_{0.11}$
$Fe_{0.7}Co_{0.3}$	9.3	3.9	13.2	$Fe_{0.70}Co_{0.30}$
$Fe_{0.6}Co_{0.4}$	7.9	5.6	13.5	$Fe_{0.59}Co_{0.41}$
$Fe_{0.5}Co_{0.5}$	6.9	6.7	13.6	$Fe_{0.51}Co_{0.49}$
$Fe_{0.4}Co_{0.6}$	5.5	8	13.5	$Fe_{0.41}Co_{0.59}$
$Fe_{0.3}Co_{0.7}$	4.0	9.3	13.3	$Fe_{0.30}Co_{0.70}$
$Fe_{0.1}Co_{0.9}$	1.3	12.1	13.4	$Fe_{0.10}Co_{0.90}$
Co	-	13.6	13.6	Co_1

* Общее содержание металлов в составе образца, рассчитанное как сумма содержаний каждого металла, определенных методом РФЛА.

** Состав образца, полученный с учетом данных метода РФЛА.

Таблица П2 – Содержание и соотношение металлов в оксидных $Fe_{0.5}Co_{0.5}/N(\%)$ МУНТ-Ох образцах, определенное методом РФЛА

Образец	Fe, масс.%	Co, масс.%	Общее содержание металлов*, масс.%	Фактический состав образца**
$Fe_{0.5}Co_{0.5}/N(2\%)-МУНТ-Ох$	6.9	6.5	13.4	$Fe_{0.51}Co_{0.49}$
$Fe_{0.5}Co_{0.5}/N(4\%)-МУНТ-Ох$	6.8	6.7	13.5	$Fe_{0.50}Co_{0.50}$
$Fe_{0.5}Co_{0.5}/N(6\%)-МУНТ-Ох$	6.8	5.6	13.4	$Fe_{0.51}Co_{0.49}$
$Fe_{0.5}Co_{0.5}/N(8\%)-МУНТ-Ох$	6.7	6.9	13.6	$Fe_{0.49}Co_{0.51}$

* Общее содержание металлов в составе образца, рассчитанное как сумма содержаний каждого металла, определенных методом РФЛА.

** Состав образца, полученный с учетом данных метода РФЛА.

Таблица ПЗ – Содержание и соотношения металлов в составе одно-, двух- и трехкомпонентных оксидных образцов Fe, Co и Ni/МУНТ-Ох, определенное методом РФЛА

Номинальный состав образца, запланированный при синтезе	Fe, масс. %	Co, масс. %	Ni, масс. %	Общее содержание металлов*, масс. %	Фактический состав образца **
Fe	13.4	-	-	13.4	Fe ₁
Co	-	13.6	-	13.6	Co ₁
Ni	-	-	13.5	13.5	Ni ₁
Fe _{0.3} Co _{0.7}	4.0	9.3	-	13.3	Fe _{0.3} Co _{0.7}
Fe _{0.5} Co _{0.5}	6.9	6.7	-	13.6	Fe _{0.51} Co _{0.49}
Fe _{0.7} Co _{0.3}	9.3	3.9	-	13.2	Fe _{0.70} Co _{0.30}
Fe _{0.3} Ni _{0.7}	4.2	-	10.2	14.4	Fe _{0.29} Ni _{0.71}
Fe _{0.5} Ni _{0.5}	7.2	-	6.9	14.1	Fe _{0.51} Ni _{0.49}
Fe _{0.7} Ni _{0.3}	9.8	-	4.1	13.9	Fe _{0.71} Ni _{0.29}
Co _{0.3} Ni _{0.7}	-	4.0	9.7	13.7	Co _{0.29} Ni _{0.71}
Co _{0.5} Ni _{0.5}	-	6.9	6.9	13.8	Co _{0.50} Ni _{0.50}
Co _{0.7} Ni _{0.3}	-	9.7	4.1	13.8	Co _{0.70} Ni _{0.30}
Fe _{0.45} Ni _{0.45} Co _{0.1}	6.4	1.4	6.1	13.9	Fe _{0.46} Ni _{0.44} Co _{0.1}
Fe _{0.4} Ni _{0.4} Co _{0.2}	5.7	2.9	5.7	14.3	Fe _{0.4} Ni _{0.4} Co _{0.2}
Fe _{0.3} Ni _{0.3} Co _{0.4}	4.1	5.7	4.4	14.2	Fe _{0.29} Ni _{0.31} Co _{0.4}
Fe _{0.25} Ni _{0.25} Co _{0.5}	3.5	7.0	3.6	14.1	Fe _{0.25} Ni _{0.25} Co _{0.5}
Fe _{0.2} Ni _{0.2} Co _{0.6}	2.8	8.4	2.9	14.1	Fe _{0.2} Ni _{0.2} Co _{0.6}
Fe _{0.1} Ni _{0.1} Co _{0.8}	1.5	11.5	1.4	14.4	Fe _{0.1} Ni _{0.1} Co _{0.8}

* Общее содержание металлов в составе образца, рассчитанное как сумма содержаний каждого металла, определенных методом РФЛА.

** Состав образца, полученный с учетом данных метода РФЛА.

Таблица П4 – Содержание и соотношения металлов в составе одно-, двух- и трехкомпонентных оксидных образцов Fe, Ni и Mn/МУНТ-Ох, определенное методом РФЛА

Номинальный состав образца, запланированный при синтезе	Mn, масс.%	Fe, масс.%	Ni, масс.%	Общее содержание металлов*, масс.%	Фактический состав образца**
Fe	-	13.4	-	13.4	Fe ₁
Ni	-	-	13.5	13.5	Ni ₁
Mn	13.8	-	-	13.8	Mn ₁
Fe _{0.3} Ni _{0.7}	-	4.2	10.2	14.4	Fe _{0.29} Ni _{0.71}
Fe _{0.5} Ni _{0.5}	-	7.2	6.9	14.1	Fe _{0.51} Ni _{0.49}
Fe _{0.7} Ni _{0.3}	-	9.8	4.1	13.9	Fe _{0.71} Ni _{0.29}
Mn _{0.3} Ni _{0.7}	4.3	-	10	14.3	Mn _{0.3} Ni _{0.7}
Mn _{0.5} Ni _{0.5}	7.3	-	7.2	14.5	Mn _{0.5} Ni _{0.5}
Mn _{0.7} Ni _{0.3}	9.9	-	4.1	14.0	Mn _{0.71} Ni _{0.29}
Mn _{0.3} Fe _{0.7}	4.2	10.2	-	14.4	Mn _{0.29} Fe _{0.71}
Mn _{0.5} Fe _{0.5}	7.1	6.8	-	13.9	Mn _{0.51} Fe _{0.49}
Mn _{0.7} Fe _{0.3}	10.1	4.1	-	14.2	Mn _{0.71} Fe _{0.29}
Mn _{0.1} Fe _{0.27} Ni _{0.63}	1.5	3.6	8.8	13.9	Mn _{0.11} Fe _{0.26} Ni _{0.63}
Mn _{0.2} Fe _{0.24} Ni _{0.56}	2.8	3.5	8.1	14.4	Mn _{0.19} Fe _{0.25} Ni _{0.56}
Mn _{0.3} Fe _{0.21} Ni _{0.49}	4.0	3.1	7.1	14.2	Mn _{0.28} Fe _{0.22} Ni _{0.50}
Mn _{0.4} Fe _{0.18} Ni _{0.42}	5.6	2.5	6.0	14.1	Mn _{0.40} Fe _{0.18} Ni _{0.42}
Mn _{0.5} Fe _{0.15} Ni _{0.35}	7.3	2.1	5.0	14.4	Mn _{0.51} Fe _{0.15} Ni _{0.34}
Mn _{0.6} Fe _{0.12} Ni _{0.28}	8.7	1.8	4.0	14.5	Mn _{0.60} Fe _{0.12} Ni _{0.28}
Mn _{0.8} Fe _{0.06} Ni _{0.14}	11.1	0.8	2.1	14.0	Mn _{0.79} Fe _{0.06} Ni _{0.15}

* Общее содержание металлов в составе образца, рассчитанное как сумма содержаний каждого металла, определенных методом РФЛА.

** Состав образца, полученный с учетом данных метода РФЛА.

Приложение 3 – Расчет ионных форм, присутствующих в растворе нитрата Со (II), использованного для синтеза оксидного образца Со/МУНТ-Ох

В растворах нитрата Со (II) в основном протекают процессы гидролиза и диссоциации. Поскольку пропитку вели достаточно концентрированным раствором нитрата Со ($C=0.686$ М и $pH = 4.0$), то при оценке ионных форм Со, присутствующих в растворе, необходимо учитывать влияние ионной силы раствора.

Ионная сила раствора:

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum_{i=1}^n c_i z_i^2 = \frac{1}{2} \cdot [c \cdot (+2)^2 + 2c \cdot (-1)^2] = 2.06 \quad (\text{П1})$$

Коэффициенты активности рассчитывали по уравнению Дэвиса:

$$\log \gamma_i = z^2 \cdot \left(0,2 \cdot I - \frac{0,511\sqrt{I}}{1 + 1,5\sqrt{I}} \right), \quad (\text{П2})$$

принимая, что $\gamma_{H^+} = \gamma_{CoOH^+}$; $\gamma_{Co(OH)_2} \sim 1$.

$\gamma_{H^+} = \gamma_{CoOH^+} = 1.51$ л/моль; $\gamma_{Co^{2+}} = 5.2$ л/моль

Значение концентрационных констант гидролиза по первой и второй ступени ($K_{гид1}$ и $K_{гид2}$) для раствора с $I = 2.06$ рассчитывали через термодинамические константы гидролиза с учетом коэффициентов активности ионов. В свою очередь, термодинамические константы гидролиза вычисляли через ионное произведение воды (K_w) и константы диссоциации гидроксида кобальта (II) ($K_{дис1}$; $K_{дис2}$). С учетом ионной силы раствора рассчитывались концентрационные константы гидролиза:

$$Co^{2+} + H_2O \leftrightarrow CoOH^+ + H^+; K_{гид1} = \frac{K_w}{K_{дис2}} \frac{\gamma_{Co^{2+}}}{\gamma_{CoOH^+} \gamma_{H^+}} = 5.73 \cdot 10^{-10}; \quad (\text{П3})$$

$$CoOH^+ + H_2O \leftrightarrow Co(OH)_2 + H^+; K_{гид2} = \frac{K_w}{K_{дис1}} \frac{\gamma_{CoOH^+}}{\gamma_{Co(OH)_2} \gamma_{H^+}} = 1.59 \cdot 10^{-14}; \quad (\text{П4})$$

Затем записывали систему из двух уравнений, выражая константы гидролиза через концентрации веществ и на основе сопоставления значений концентрации исходной соли в растворе и двух констант гидролиза сделали обоснованное предположение, что

$$[Co^{2+}] \gg [CoOH^+] \gg [Co(OH)_2] \text{ и } [H^+] \approx [CoOH^+]$$

Данные предположения позволили рассчитать концентрации частиц в растворе: $[Co^{2+}] = 0.68598$ моль/л; $[CoOH^+] = 1.98 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $[Co(OH)_2] = 1.59 \cdot 10^{-14}$ моль/л и выразить распределение кобальта по формам в водном растворе: $[Co^{2+}]:[CoOH^+]:[Co(OH)_2] = 1:2.89 \cdot 10^{-5}:2.31 \cdot 10^{-15}$ или в процентном отношении: 99.997%; $2.9 \cdot 10^{-3}\%$; $2.3 \cdot 10^{-12}\%$.