

Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 3. С. 148–160

Electrochemical Energetics, 2025, vol. 25, no. 3, pp. 148–160

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-3-148-160>, EDN: YSGDF

Научная статья

УДК 541.135:544.6

КАТАЛИЗАТОРЫ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, МОДИФИЦИРОВАННЫХ МОЧЕВИНОЙ, ФТАЛОЦИАНИНАМИ ЖЕЛЕЗА, КОБАЛЬТА И ПАЛЛАДИЕМ

К. Ю. Виноградов¹, В. М. Давыдов¹, Е. О. Токранова¹, Р. В. Шафигулин^{1✉},
С. В. Востриков^{1,2}, А. В. Буланова¹

¹Самарский национальный исследовательский университет имени академика С. П. Королева
Россия, 443086, г. Самара, Московское шоссе, д. 34

²Самарский государственный технический университет
Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244

Виноградов Кирилл Юрьевич, учебный мастер кафедры физической химии и хроматографии, winyur@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5576-6247>

Давыдов Владислав Михайлович, студент химического факультета, лаборант кафедры физической химии и хроматографии, vdavydov93@gmail.com

Токранова Елена Олеговна, кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии и хроматографии, fileona@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0568-1509>

Шафигулин Роман Владимирович, кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой физической химии и хроматографии, shafiro@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9981-1249>

Востриков Сергей Владимирович, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, заведующий кафедрой газопереработки, водородных и специальных технологий, vosser@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1102-473X>

Буланова Анджела Владимировна, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры физической химии и хроматографии, av.bul@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6243-8444>

Аннотация. Синтезированы и исследованы катализаторы восстановления кислорода в щелочном электролите на основе многостенных углеродных нанотрубок, модифицированных мочевиной, фталоцианинами железа, кобальта и палладием. Проведены физико-химические исследования поверхности синтезированных материалов методами порометрии, КР-спектроскопии, рентгенофазового анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией. Наибольшую площадь поверхности имеет катализатор, допированный фталоцианинами металлов (MWCNT(Urea)_CoPc_FePc_Pd). Можно предположить, что наличие высокой удельной поверхности у этого катализатора связано с образованием новых слоёв иерархического углерода на поверхности нанотрубок при процессе высокотемпературного пиролиза. Установлено, что фталоцианины металлов являются допантами азота в структуру углеродных нанотрубок. Изучены электрокатализитические свойства синтезированных катализаторов в реакции восстановления кислорода вольтамперометрическим методом.

Ключевые слова: электровосстановление кислорода, катализаторы электровосстановления кислорода, щелочные топливные элементы, углеродные нанотрубки

Благодарности. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-73-00063, <https://rscf.ru/project/23-73-00063/>

Для цитирования: Виноградов К. Ю., Давыдов В. М., Токранова Е. О., Шафигулин Р. В., Востриков С. В., Буланова А. В. Катализаторы электровосстановления кислорода в щелочной среде на основе углеродных нанотрубок, модифицированных мочевиной, фталоцианинами железа, кобальта и палладием // Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 3. С. 148–160. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-3-148-160>, EDN: YSGDF

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

Catalysts for oxygen electroreduction in alkaline medium based on carbon nanotubes modified with urea and phthalocyanines of iron, cobalt and palladium

K. Yu. Vinogradov¹, V. M. Davyдов¹, E. O. Tokranova¹, R. V. Shafigulin^{1✉}, S. V. Vostrikov^{1,2}, A. V. Bulanova¹

¹ Samara National Research University
34 Moskovskoe shosse, Samara 443086, Russia
² Samara State Technical University
244 Molodogvardeyskaya St., Samara 443100, Russia

Kirill Yu. Vinogradov, winyur@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5576-6247>
Vladislav M. Davydov, vdavydov93@gmail.com
Elena O. Tokranova, fileona@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0568-1509>
Roman V. Shafigulin, shafiro@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9981-1249>
Sergei V. Vostrikov, vosser@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1102-473X>
Andzhela V. Bulanova, av.bul@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6243-8444>

Abstract. Catalysts for oxygen reduction in the alkaline electrolyte based on multi-walled carbon nanotubes modified with urea and phthalocyanines of iron, cobalt and palladium were synthesized and studied. Physicochemical studies of the surface of the synthesized materials were carried out using porosimetry, Raman spectroscopy, X-ray phase analysis and X-ray photoelectron spectroscopy. The catalyst doped with metal phthalocyanines (MWCNT(Urea)_CoPc_FePc_Pd) has the largest surface area. It can be assumed that the high specific surface area of this catalyst is obtained due to the formation of new layers of hierarchical carbon on the surface of the nanotubes during high-temperature pyrolysis. It was established that metal phthalocyanines are nitrogen dopants in the structure of carbon nanotubes. The electrocatalytic properties of the synthesized catalysts in the oxygen reduction reaction were studied using the voltammetric method.

Keywords: oxygen electroreduction, oxygen electroreduction catalysts, alkaline fuel cells, carbon nanotubes

Acknowledgments. The study was supported by the grant of the Russian Science Foundation No. 23-73-00063, <https://rscf.ru/project/23-73-00063/>.

For citation: Vinogradov K. Yu., Davydov V. M., Tokranova E. O., Shafigulin R. V., Vostrikov S. V., Bulanova A. V. Catalysts for oxygen electroreduction in alkaline medium based on carbon nanotubes modified with urea and phthalocyanines of iron, cobalt and palladium. *Electrochemical Energetics*, 2025, vol. 25, no. 3, pp. 148–160 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-3-148-160>, EDN: YSFDF

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

ВВЕДЕНИЕ

Развитие альтернативной энергетики вносит весомый вклад в уровень жизни человека. Наиболее перспективной разновидностью альтернативных источников энергии являются топливные элементы (ТЭ). Топливные элементы, работающие на водороде, не выделяют вредных оксидов, но используемая в них реакция восстановления кислорода (РВК) характеризуется медленной кинетикой, поэтому необходимо использовать катализаторы. В промышленности для решения этой проблемы используют дорогой платиновый катализатор. Для более широкого использования ТЭ в быту и промышленности необходима разработка высокоэффективных неплатиновых катализаторов РВК.

Одним из подходов к повышению активности катализатора является создание дефектов на поверхности носителя [1]. Основные типы дефектов: дефекты, индуцирован-

ные неметаллами (модифицированные гетероатомами); внутренние дефекты; дефекты, индуцированные атомарными видами металлов/координированные дефекты (комплексы металл-макроцикл с различными координационными средами) [2].

Углеродные материалы, в частности, углеродные нанотрубки (УНТ), являются наиболее предпочтительным носителем для катализаторов РВК. Их легко модифицировать, создавая дефекты атомов углерода, особенно при модификации их гетероатомами, такими как N, B, S, P и др. [3–6]. Модификация азотом УНТ используется исследователями наиболее часто, так как азот может эффективно воздействовать на электронную и кристаллическую структуру углерода. При модификации атомами азота происходит увеличение химической стойкости, полярности поверхности и электропроводности. Причины считать, что существуют четыре типа атома азота: пиридиновый азот, пирроль-

ный азот, четвертичный азот и пиридин-Н-оксид [7]. Модифицированные азотом атомы углерода способствуют протеканию РВК за счёт улучшения сорбции кислорода [8].

В качестве активных центров катализатора также могут быть металлы [9–11]. Однако внедрить в структуру углеродного носителя атомы металла проблематично; это не происходит потому, что атомы металла не могут образовывать прочных связей с атомами углерода. Решением данной проблемы может стать образование комплексов металл-макроциклическими с различными координационными сферами. В последнее время в качестве источника азота и модифицирующих поверхность УНТ металлов привлекают к себе внимание фталоцианины (Pc) и порфирины металлов [12–14]. Эти структуры представляют собой макроциклы с металлическими центрами, такими как Fe, Co, Cu, Mn и Ni, связанными с двумя пиридиновыми и двумя пиррольными атомами азота. В работе [15] авторы показали, что CoPc, CuPc и NiPc способствуют протеканию двухэлектронного процесса РВК, в то время как FePc и MnPc обеспечивают высвобождение четырёх электронов.

Настоящее исследование заключалось в поиске эффективных неплатиновых электрокатализаторов РВК для щелочных топливных элементов (ЩТЭ). Выбор носителя – углеродных нанотрубок (УНТ), обусловлен уникальными свойствами поверхности этих материалов – структурированностью и оптимальной пористостью. УНТ относительно легко допируются как металлами, так и неметаллами. После допирования поверхность УНТ обладает способностью взаимодействовать с участниками электрохимических реакций, образовывая активные комплексы, и легко модифицируются. Обработку УНТ мочевиной проводили с целью выяснения способности этого соединения допировать азотом поверхность УНТ. В качестве модификаторов применяли фталоцианины железа и кобальта, которые также являются источником допирующего агента – азота, а также палладий. Были синтезированы катализато-

ры на основе многостенных УНТ (MWCNT), обработанных мочевиной и модифицированных палладием (MWCNT(Urea)_Pd) и MWCNT, обработанных мочевиной, модифицированных палладием и фталоцианинами (MWCNT(Urea)_CoPc_FePc_Pd).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Носитель MWCNT(Urea) получали путём ультразвукового диспергирования в этаноле навесок MWCNT и мочевины в соотношении 1 : 1 по массе в течение 2 ч. Суспензию высушили при 95°C в течение 2 ч, затем полученный сухой остаток пиролизовали при 800°C в атмосфере аргона (время пиролиза 1 час, нагрев и охлаждение 5°/мин).

Для получения катализаторов MWCNT(Urea)_CoPc_FePc_Pd и MWCNT(Urea)_Pd точные массы углеродного носителя, хлорида палладия (II), фталоцианина железа (II) и фталоцианина кобальта (II) диспергировали в этаноле в течение 2 ч ультразвуковым диспергатором. Полученную суспензию сушили в муфельной печи при 90°C, а затем пиролизовали в течение 1 ч в атмосфере аргона при 800°C со скоростью нагрева 5°C/мин. Расчётное содержание каждого металла составляло 10%.

Для получения каталитических чернил навеску катализатора 0.01 г подвергали ультразвуковому диспергированию в 10 мл этанола с добавлением 50 мкл мембранны Nafion в течение 2 ч. Полученные чернила наносили на стеклоуглеродный электрод в расчёте 80 мкг/см² катализатора с последующей сушкой в муфельной печи при температуре 100°C.

КР-анализ проводили в режиме обратного рассеяния на микрорамановском спектрометре Renishaw In Via (ZEISS, Германия), оснащённом детектором с устройством заряженной связи (CCD), ионным лазером ($\lambda = 532$ нм) и решёткой с разрешением 1800 линий/мм со спектральным разрешением 1 см⁻¹. Источник возбуждения фокусировался на пятно размером 2 мкм при мощности лазера от 1 до 5 МВт.

Текстурные характеристики синтезированных материалов были исследованы методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на порозиметре Autosorb iQ MP (Quantachrome, США). Измерение производили при 77 К. Удельная площадь поверхности была рассчитана по модели Брунауэра – Эммета – Тэллера (БЭТ).

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на рентгеновском порошковом дифрактометре Aeris (Malvern Panalytical, Нидерланды) с источником CuK α ; скорость шага составляла 0.033°/с.

Рентгенофлуоресцентные исследования (РФЭС) проводили на спектрометре OMICRON ESCA+ (Германия) с алюминиевым анодом, оснащенным монохроматическим источником рентгеновского излучения XM1000 (AlKa 1486.6 эВ и мощностью 252 Вт). Для устранения локального заряда на анализируемой поверхности использовался нейтрализатор заряда CN-10 с током излучения 2 мкА и энергией пучка 1 эВ. В качестве анализатора-детектора использовался Argus. Энергия пропускания анализатора составляла 20 эВ с шагом развертки по шкале энергии связи 0.1 эВ. Колебания максимумов составляли 0.2 эВ. Спектрометр был откалиброван с использованием линейки Au4f 7/2 на 84.1 эВ. Давление в камере анализатора не превышало 10^{-9} мбар.

Активность полученных катализаторов в реакции электровосстановления кислорода исследовали вольтамперометрическим методом. Для снятия вольтамперограмм использовали потенциостат-гальваностат с трехэлектродной электрохимической ячейкой. В качестве рабочего электрода использовали дисковый врачающийся стеклоуглеродный электрод с нанесенным исследуемым катализатором. В качестве вспомогательного электрода (противоэлектрода) использовали платиновый электрод с большой площадью поверхности. Электродом сравнения являлся оксидно-ртутный электрод. В качестве электролита использовался 0.1М KOH, который барботировали кислородом в течение 30 мин перед началом вольтамперометрического ис-

следования. Электрохимический эксперимент проводили в режиме линейной вольтамперометрии при различных скоростях вращения дискового электрода в диапазоне от 500 до 2500 об/мин. Линейный диапазон потенциала составлял от 0.2 до –0.8 В. Скорость развертки потенциала 0.05 В/с. Для прохождения теста на коррозионную устойчивость применяли режим циклической вольтамперометрии в стационарном режиме. Диапазон циклирования потенциала от 0.6 до –0.8 В. Скорость развертки потенциала 100 мВ/с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Текстурные характеристики синтезированных катализаторов были исследованы методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Полученные изотермы приведены на рис. 1.

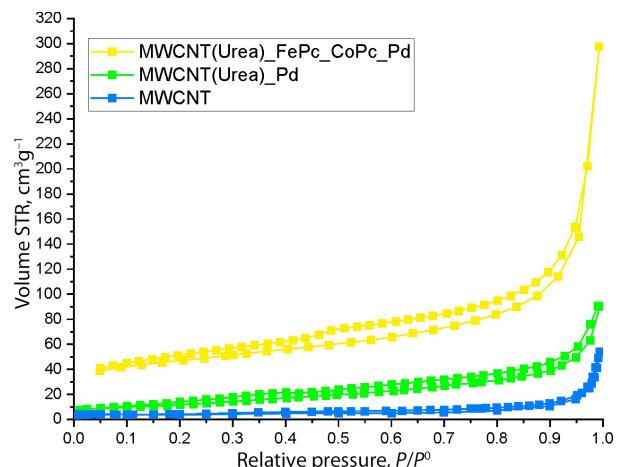


Рис. 1. Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота для синтезированных катализаторов и носителя (цвет онлайн)

Fig. 1. Isotherms of low-temperature nitrogen adsorption-desorption for the synthesized catalysts and the support (color online)

Изотермы адсорбции-десорбции азота всех синтезированных катализаторов относятся к IV типу (классификация IUPAC), имеющих гистерезис типа Н3 [16], что свидетельствует о наличии щелевидных пор. Все полученные катализаторы можно отнести к мезопористым материалам.

Полученные материалы характеризуются удельной площадью поверхности от 45

до 157 м²/г и диаметром пор ~3–3.4 нм (табл. 1).

Наибольшую площадь поверхности имеет катализатор, допированный фталоцианинами металлов (MWCNT(Urea)_CoPc_FePc_Pd). Наличие высокой удельной поверхности у этого катализатора связано с образованием новых слоёв иерархического углерода на поверхности нанотрубок при процессе высокотемпературного пиролиза. У катализатора MWCNT(Urea)_Pd отсутствуют микропоры.

Исследования методом КР-спектроскопии (рис. 2) показали наличие как упорядоченных, так и аморфных участков на поверхности синтезированных материалов. Результаты КР-спектрометрии полученных материалов приведены в табл. 2.

На чистых MWCNT четко видны характерные для углеродных материалов пики: пик неупорядоченного углерода (~1336 см⁻¹ – D-полоса), пик графитированного углерода (~1580 см⁻¹ – G-полоса) и пик 2D (~2690 см⁻¹), являющийся гармоникой второго порядка для D полосы и представляющий дефекты в последовательности укладки слоев [17]. Спектры синтезированных катализаторов содержат пик D₂ (1620 см⁻¹) в виде плеча пика G. В спектрах MWCNT, допированных фталоцианинами железа и кобальта, более выражены пики D₃ (1500 см⁻¹) и D₄ (1200 см⁻¹). Пики D₂, D₃ и D₄ (см. рис. 2) обычно указывают на наличие аморфной фракции, фрагментов поверхностных графеновых слоёв MWCNT (D₃ и D₄), дефектов упаковки (D₃) и небольших графеновых кластеров (D₂) [17]. По сравнению с исходным MWCNT, полученные катализаторы

имеют несколько смещённые D и G пики. Это, по-видимому, связано с образованием новых слоёв иерархического углерода в результате пиролиза. Отношение I_G/I_D сильно снижается при допировании фталоцианинами металлов (см. табл. 2), и увеличивается интенсивность пиков неупорядоченного углерода. Таким образом, модицирование MWCNT фталоцианинами металлов приводит к увеличению количества дефектов на их поверхности, что может способствовать увеличению эффективности катализатора в РВК.

Фазовый состав катализаторов изучали методом рентгенофазового анализа (РФА). На рис. 3 приведены дифрактограммы синтезированных катализаторов. В табл. 3 представлены дифракционные данные по всем синтезированным катализаторам.

Дифрактограммы катализаторов содержат характерные пики C(002) ($2\theta = 26.2\text{--}26.4^\circ$), характеризующие графитированный углерод. В катализаторе MWCNT(Urea)_Pd палладий представлен в виде металлической фазы. У катализатора MWCNT(Urea)_CoPc_FePc_Pd палладий присутствует в виде сплава (интерметаллида) с кобальтом. Железо в катализаторе MWCNT(Urea)_CoPc_FePc_Pd находится в виде Fe₃O₄.

Спектральные характеристики, полученные методом РФЭС, представлены на рис. 4, 5.

Согласно результатам РФЭС-спектрального анализа, в катализаторе MWCNT(Urea)_Pd не содержится азот, что свидетельствует об отсутствии допирова-

Таблица 1 / Table 1

Текстурные характеристики синтезированных материалов
Textural characteristics of the synthesized materials

Образец	Площадь поверхности S _{BET} , м ² /г	Объём пор, V _P , см ³ /г		Диаметр пор D _P , нм
		Общий	Микропор	
MWCNT	15	0.079	0.004	3.400
MWCNT(Urea)_Pd	45	0.129	0.000	2.973
MWCNT(Urea)_CoPc_FePc_Pd	157	0.408	0.035	3.396

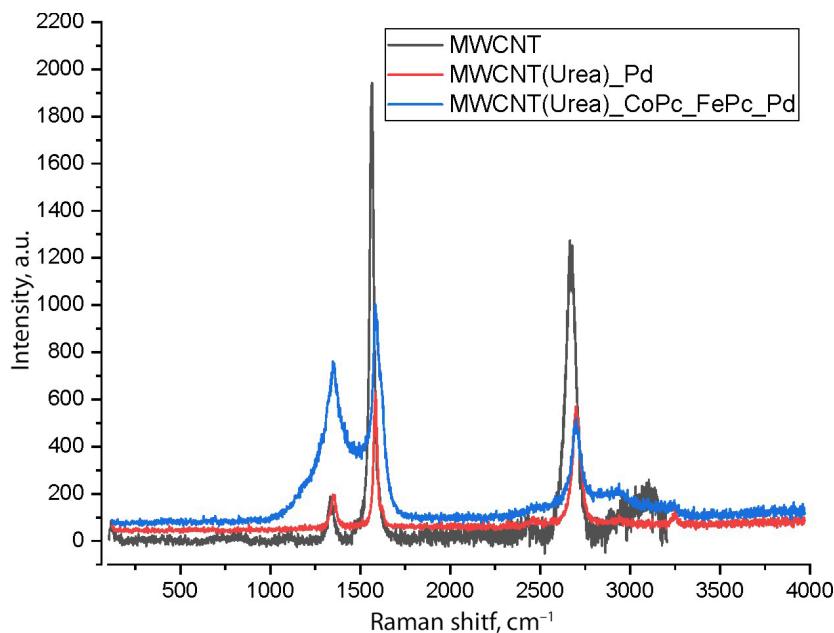


Рис. 2. КР-спектр синтезированных катализаторов и носителя (цвет онлайн)

Fig. 2. Raman spectrum of the synthesized catalysts and the support (color online)

Таблица 2 / Table 2

Результаты КР-спектроскопии синтезированных катализаторов и носителя

Results of Raman spectroscopy of the synthesized catalysts and the support

Название	D , cm^{-1}	G , cm^{-1}	$2D$, cm^{-1}	I_D	I_G	I_{2D}	I_G/I_D	I_{2D}/I_G
MWCNT	1336	1565	2666	187	1942	1273	10.38	0.655
MWCNT(Urea)_CoPc_FePc_Pd	1356	1583	2705	298	646	496	2.17	0.768
MWCNT(Urea)_Pd	1349	1583	2698	195	629	569	3.23	0.905

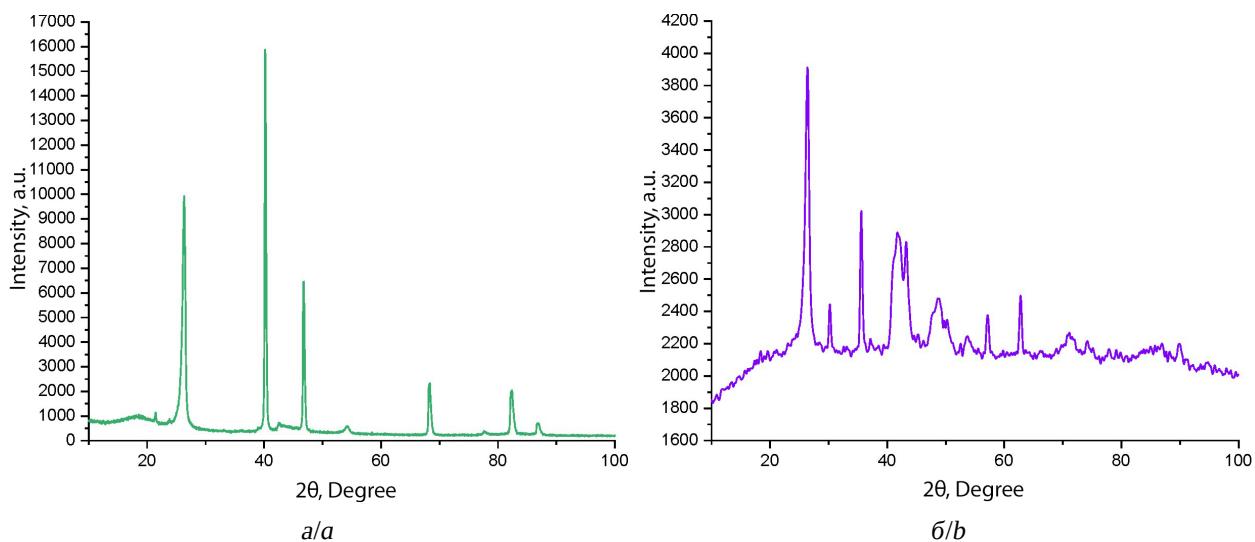


Рис. 3. РФА-дифрактограммы синтезированных катализаторов: a – MWCNT(Urea)_Pd, b – MWCNT(Urea)_CoPc_FePc_Pd (цвет онлайн)

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the synthesized catalysts: a – MWCNT(Urea)_Pd, b – MWCNT(Urea)_CoPc_FePc_Pd (color online)

Таблица 3 / Table 3

Характеристики пиков на полученных дифрактограммах и идентифицированные фазы в синтезированных материалах

Characteristics of the peaks in the obtained diffraction patterns and the identified phases in the synthesized materials

Название	Пик	Фаза	Референс	Литература
MWCNT(Urea)_Pd	26.2	C (002)	26	[18]
	40.2	Pd(111)	40.1	[19]
	46.8	Pd(200)	46.7	[19]
	68.4	Pd(220)	68.1	[19]
	82.4	Pd(311)	82.1	[19]
	86.9	Pd(222)	86.6	[19]
MWCNT(Urea)_CoPc_FePc_Pd	26.4	C (002)	26	[18]
	30.2	Fe ₃ O ₄ (220)	30.1	[20]
	35.6	Fe ₃ O ₄ (311)	35.8	[20]
	41.8	CoPd(111)	41.7	[21]
	43.2	Fe ₃ O ₄ (400)	43.1	[20]
	48.8	CoPd(200)	48.5	[21]
	57.2	Fe ₃ O ₄ (511)	57.3	[20]
	62.8	Fe ₃ O ₄ (440)	63.0	[20]
	71.1	CoPd(220)	71.0	[21]

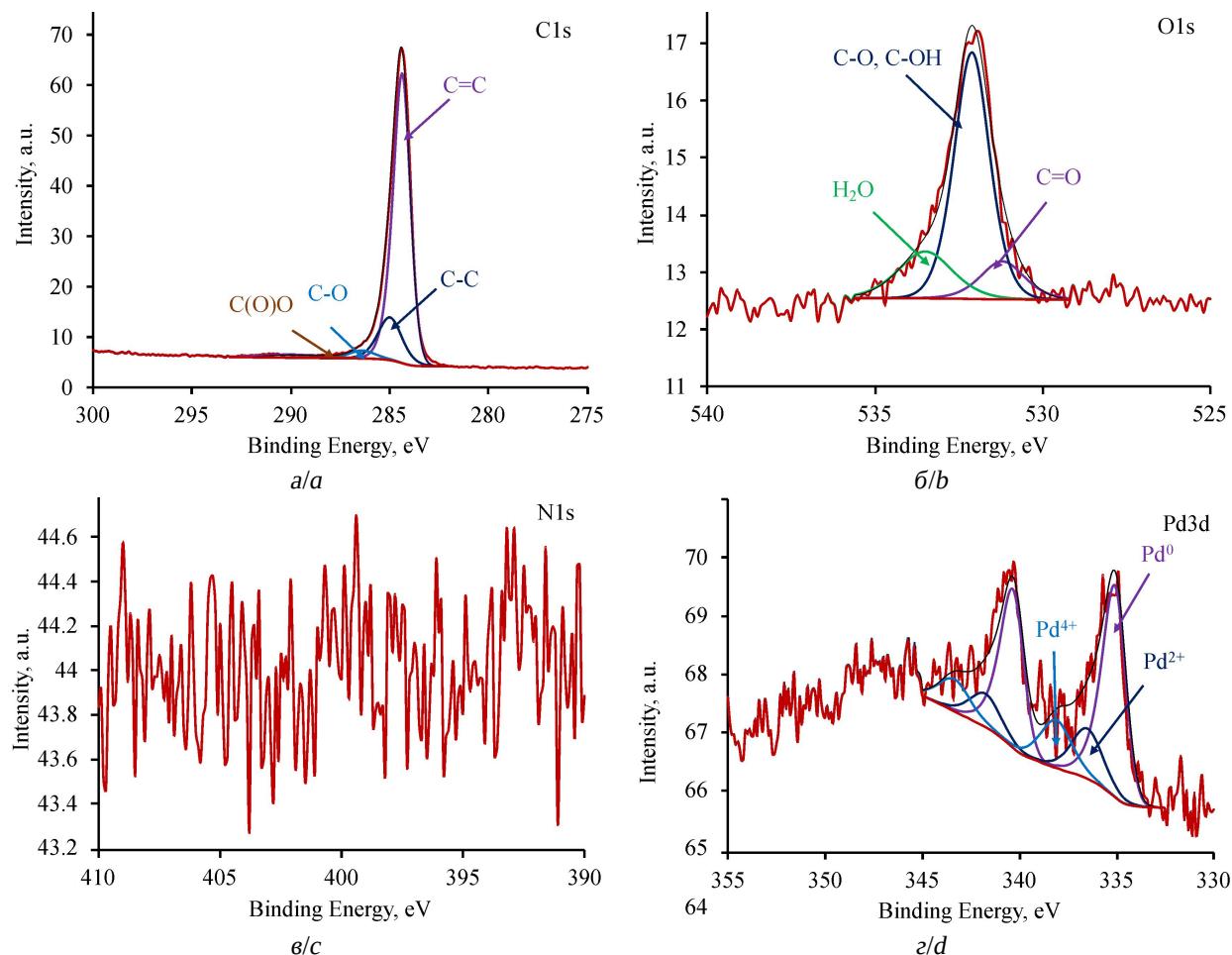


Рис. 4. РФЭС-спектр MWCNT(Urea)_Pd: а – С, б – О, в – N, г – Pd (цвет онлайн)

Fig. 4. XPS spectrum of MWCNT(Urea)_Pd: a – C, b – O, c – N, d – Pd (color online)

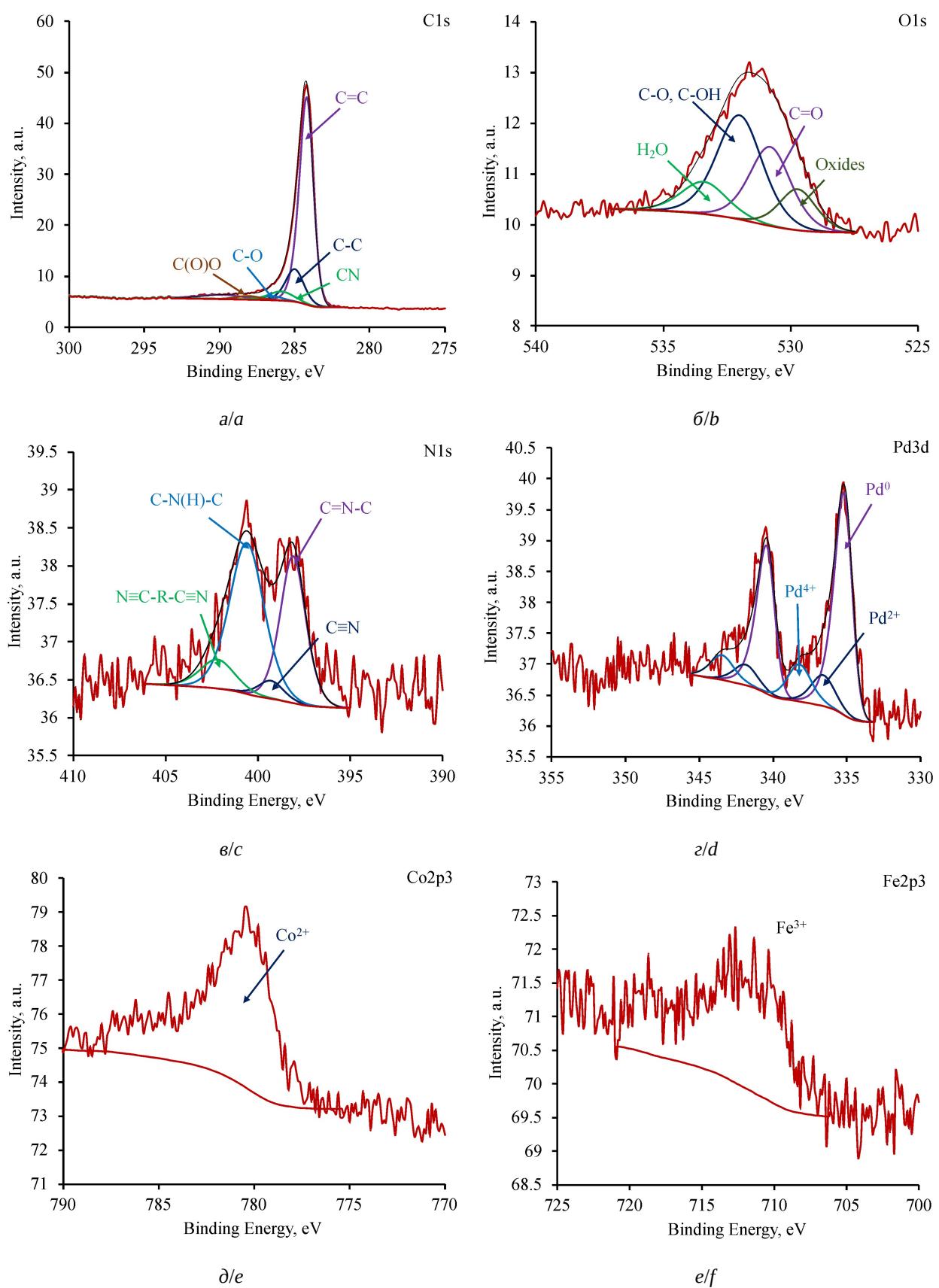


Рис. 5. РФЭС-спектр MWCNT(Urea)_xCoPc_yFePc_zPd: a – C, б – O, в – N, г – Pd, д – Co, е – Fe (цвет онлайн)
Fig. 5. XPS spectrum of MWCNT(Urea)_xCoPc_yFePc_zPd: a – C, b – O, c – N, d – Pd, e – Co, f – Fe (color online)

ния углеродного материала при совместном пиролизе с мочевиной. Катализатор MWCNT(Urea)_CoPc_FePc_Pd, напротив, содержит пиридиновые и пиррольные азоты, считающиеся наиболее активными в реакции восстановления кислорода. Отсутствие азота на поверхности MWCNT при обработке их мочевиной может быть вызвано низкой термической стабильностью мочевины. Фталоцианины металлов обладают высокой термической стабильностью и могут обеспечить додирование MWCNT азотом.

Результаты РФЭС-исследования представлены в табл. 4.

Результаты РФЭС подтверждают данные КР-спектрометрии о наименьшей упорядоченности MWCNT(Urea)_CoPc_FePc_Pd.

Для синтезированных катализаторов и коммерческого платинового катализатора (Pt/C) были получены линейные вольтамперограммы (ЛВА) при скорости вращения электрода 1000 об/мин (рис. 6). Были рассчитаны электрохимические характеристики РВК (рис. 7): потенциал полуволны, начальный потенциал и предельная плотность тока.

Катализатор MWCNT(Urea)_CoPc_FePc_Pd показывает относительно высокую катализическую активность, демонстрируя большие потенциал полуволны ($E_{1/2} \approx -0.17$ В) и начальный потенциал ($E_{\text{onset}} \approx -0.09$ В).

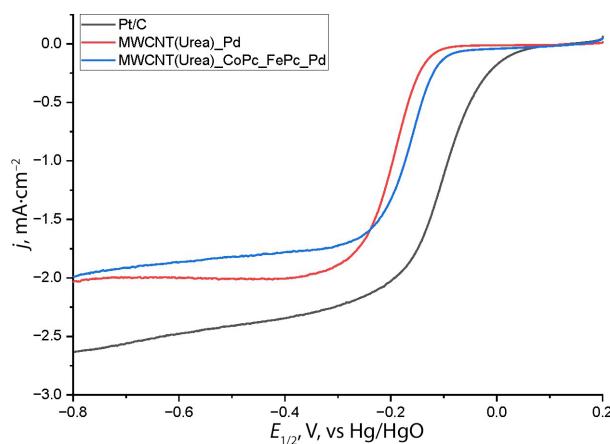


Рис. 6. Линейные вольтамперограммы синтезированных электрокатализаторов ($v = 0.05$ В/с) (цвет онлайн)

Fig. 6. Linear voltammograms of the synthesized electrocatalysts ($v = 0.05$ V/s) (color online)

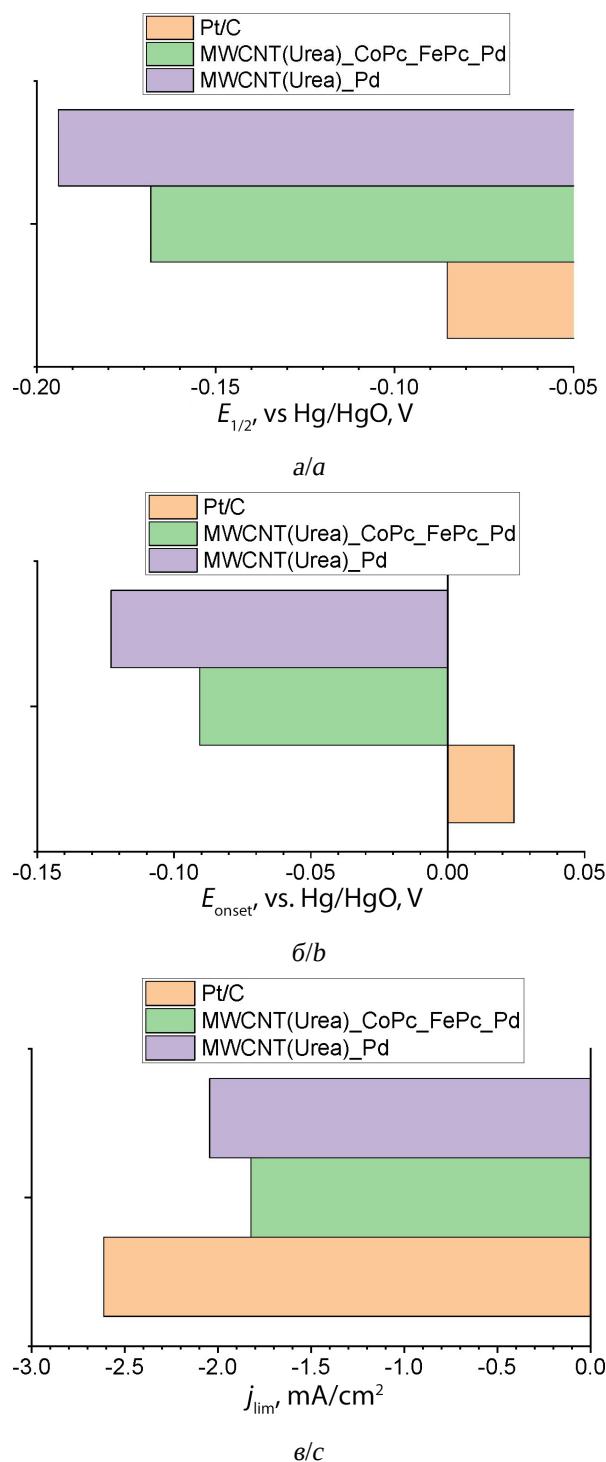


Рис. 7. Параметры восстановления кислорода для исследуемых электрокатализаторов: *а* – потенциал полуволны $E_{1/2}$, *б* – начальный потенциал E_{onset} , *в* – предельная плотность тока j_{lim} (цвет онлайн)

Fig. 7. The parameters of oxygen reduction for the studied electrocatalysts: *a* – the half-wave potential $E_{1/2}$, *b* – the initial potential E_{onset} , *c* – the limiting current density j_{lim} (color online)

Таблица 4 / Table 4

Данные РФЭС для синтезированных материалов

XPS data for the synthesized materials

Состав		Содержание, %					
		MWCNT(Urea)_Pd			MWCNT(Urea)_CoPc_FePc_Pd		
Элемент	Группа	от общего	от общего	от элемента	от общего	от общего	от элемента
C	C=C	77.18	61.74	80	48.48	37.25	76.83
	C-C		12.50	16.19		7.24	14.94
	C-O		2.45	3.18		1.03	2.12
	CN		0	0		2.58	5.32
	COO		0.48	0.63		0.38	0.78
O	C=O	7.97	1.02	12.77	7.87	2.33	29.68
	C-O		5.38	67.55		3.39	43.10
	H2O		1.57	19.68		1.04	13.21
	Oxides		—	—		1.10	14.01
N	CNC	—	—	—	6.86	2.46	35.93
	CN		—	—		0.30	4.41
	CNHC		—	—		3.43	50.02
	NC-R-CN		—	—		0.66	9.64
Pd	Pd(0)	14.84	9.45	63.65	9.70	6.94	71.52
	Pd(II)		2.77	18.68		1.25	12.92
	Pd(IV)		2.62	17.68		1.51	15.55
Fe	Fe ³⁺	—	—	—	10.56	10.56	100
Co	Co ²⁺	—	—	—	16.53	16.53	100

Для изучения стабильности катализаторов был проведён коррозионный тест путём проведения 1000 циклов циклической вольтамперометрии. Для анализа стабиль-

сти сравнивали линейные вольтамперограммы до и после коррозионных испытаний, приведённые на рис. 8. Полученные вольтамперные характеристики приведены в табл. 5.

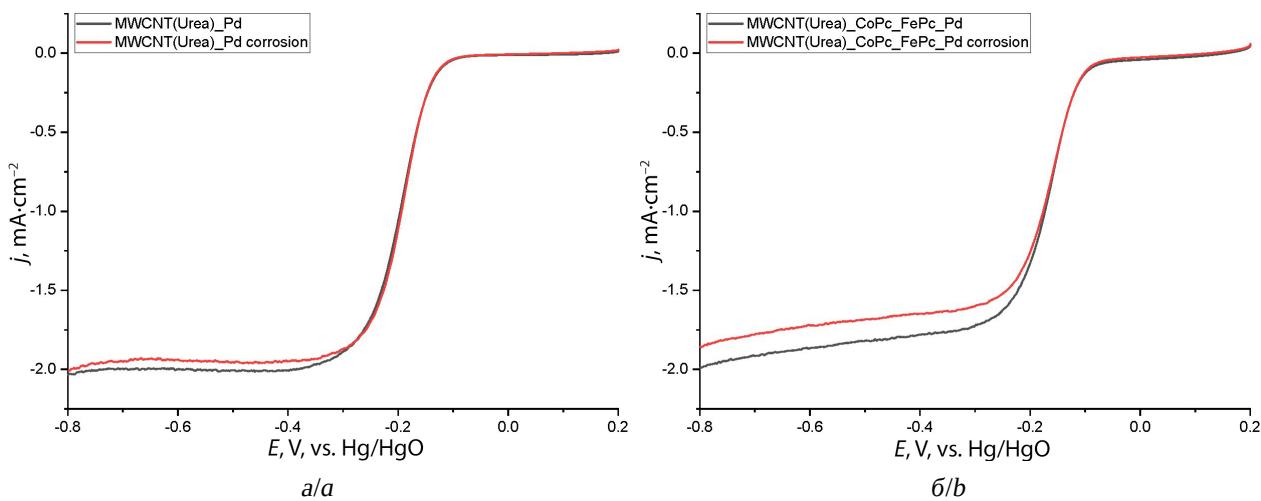


Рис. 8. Линейные вольтамперограммы электрокатализаторов до и после 1000 циклов коррозионного испытания: *a* – MWCNT(Urea)_Pd, *b* – MWCNT(Urea)_CoPc_FePc_Pd (цвет онлайн)

Fig. 8. Linear voltammograms of the electrocatalysts before and after 1000 cycles of corrosion testing:
a – MWCNT(Urea)_Pd, *b* – MWCNT(Urea)_CoPc_FePc_Pd (color online)

Таблица 5 / Table 5

Результаты коррозионных испытаний исследуемых катализаторов

Results of corrosion tests of the studied catalysts

Катализатор	$E_{1/2}$, В	$\Delta E_{1/2}$, %	$j_{\text{пред}}$, мА/см ²	$\Delta j_{\text{пред}}$, %
MWCNT(Urea)_Pd	-0.19395	+1.67%	-2.0438	-1.80%
MWCNT(Urea)_Pd (corrosion)	-0.19072		-2.0071	
MWCNT(Urea)_CoPc_FePc_Pd	-0.16814	+1.64%	-1.8227	-5.77%
MWCNT(Urea)_CoPc_FePc_Pd (corrosion)	-0.16539		-1.7175	

Полученные материалы характеризуются высокой стабильностью. Также по результатам коррозионного теста материалы показали способность к самоактивации, что проявляется в повышении потенциала полуволны на ~ 3 мВ. Эффект, по-видимому, объясняется [22] изменением состава электрода в ходе работы, например, обнажением одного металла при частичном растворении другого, образованием группировок с большей активностью и др.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы и исследованы катализаторы восстановления кислорода в щелочном электролите. Изотермы адсорбции-десорбции азота синтезированных материалов относятся к IV типу (классификация IUPAC), имеющие гистерезис типа Н3, что свидетельствует о наличии щелевидных пор. Все катализаторы можно отнести к мезопористым материалам с удельной площадью поверхности от 45 до 157 м²/г и диаметром пор ~ 3 –3.4 нм. Наибольшую площадь поверхности имеет катализатор, допированный фталоцианинами металлов (MWCNT(Urea)_CoPc_FePc_Pd). Наличие высокой удельной поверхности у этого катализатора, вероятно, связано с образованием новых слоёв иерархического углерода на поверхности нанотрубок в процессе высокотемпературного пиролиза фталоцианинов. На поверхности MWCNT(Urea)_Pd отсутствуют микропоры. КР-спектроскопия показала, что по сравнению с исходным УНТ полученные электрокатализаторы имеют несколько смещённые *D* и *G* пики. Это,

возможно, связано с образование новых слоёв иерархического углерода в результате пиролиза. Отношение I_G/I_D значительно снижается при допировании фталоцианинами металлов, увеличивается интенсивность пиков неупорядоченного углерода. Таким образом, модифицирование фталоцианинами металлов приводит к увеличению количества дефектов на поверхности УНТ, что, в свою очередь, увеличивает катализитические свойства этого материала в реакции электровосстановления кислорода. Материал MWCNT(Urea)_Pd обладает наиболее упорядоченной поверхностью. Рентгенофазовый анализ показал, что в катализаторе MWCNT(Urea)_Pd палладий представлен в виде металлической фазы, в то время как в катализаторе MWCNT(Urea)_CoPc_FePc_Pd палладий присутствует в виде сплава (интерметаллида) с кобальтом. Железо в катализаторе MWCNT(Urea)_CoPc_FePc_Pd находится в виде Fe_3O_4 .

Исследования методом РФЭС показали, что на катализаторе MWCNT(Urea)_Pd не содержится азот. Это свидетельствует о том, что мочевина не допирает азотом поверхность УНТ. Катализатор MWCNT(Urea)_CoPc_FePc_Pd, напротив, содержит пиридиновые и пиррольные азоты, считающиеся наиболее активными в реакции восстановления кислорода. Электрохимические исследования показали, что катализатор MWCNT(Urea)_CoPc_FePc_Pd более эффективен в реакции восстановления кислорода, демонстрируя потенциал полуволны ($E_{1/2} \approx -0.17$ В) и начальный потенциал ($E_{\text{onset}} \approx -0.09$ В).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Jiang Y., Yang L., Sun T., Zhao J., Lyu Z., Zhuo O., Wang X., Wu Q., Ma J., Hu Z. Significant contribution of intrinsic carbon defects to oxygen reduction activity. *ACS Catalysis*, 2015, vol. 5, iss. 11, pp. 6707–6712. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01835>
2. Yan X., Jia Y., Yao X. Defects on carbons for electrocatalytic oxygen reduction. *Chemical Society Reviews*, 2018, vol. 47, iss. 20, pp. 7628–7658. <https://doi.org/10.1039/c7cs00690j>
3. Singh S. K., Takeyasu K., Nakamura J. Active sites and mechanism of oxygen reduction reaction electrocatalysis on nitrogen-doped carbon materials. *Advanced Materials*, 2019, vol. 31, iss. 13, art. e1804297. <https://doi.org/10.1002/adma.201804297>
4. Lu H. J., Li Y., Zhang L. Q., Li H. N., Zhou X., Liu A. R., Zhang Y. J., Liu S. Q. Synthesis of B-doped hollow carbon spheres as efficient non-metal catalyst for oxygen reduction reaction. *RSC Advances*, 2015, vol. 5, iss. 64, pp. 52126–52131. <https://doi.org/10.1039/c5ra07909h>
5. Sun Y., Wu J., Tian J., Jin C., Yang R. Sulfur-doped carbon spheres as efficient metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *Electrochimica Acta*, 2015, vol. 178, pp. 806–812. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.08.059>
6. Wu J., Yang Z., Sun Q., Li X., Strasser P., Yang R. Synthesis and electrocatalytic activity of phosphorus-doped carbon xerogel for oxygen reduction. *Electrochimica Acta*, 2014, vol. 127, pp. 53–60. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.02.016>
7. Wu B., Meng H., Morales D. M., Zeng F., Zhu J., Wang B., Risch M., Xu Z. J., Petit T. Nitrogen-rich carbonaceous materials for advanced oxygen electrocatalysis: Synthesis, characterization, and activity of nitrogen sites. *Advanced Functional Materials*, 2022, vol. 32, iss. 31, art. 2204137. <https://doi.org/10.1002/adfm.202204137>
8. Guo K., Li N., Bao L., Zhang P., Lu X. Intrinsic carbon structural imperfections for enhancing energy conversion electrocatalysts. *Chemical Engineering Journal*, 2023, vol. 466, art. 143060. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.143060>
9. Wang T., Chutia A., Brett D. J., Shearing P. R., He G., Chai G., Parkin I. P. Palladium alloys used as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *Energy & Environmental Science*, 2021, vol. 14, iss. 5, pp. 2639–2669. <https://doi.org/10.1039/d0ee03915b>
10. Jiang S., Zhu C., Dong S. Cobalt and nitrogen-cofunctionalized graphene as a durable non-precious metal catalyst with enhanced ORR activity. *Journal of Materials Chemistry. A*, 2013, vol. 1, iss. 11, pp. 3593–3599. <https://doi.org/10.1039/c3ta01682j>
11. Zhang Z., Sun J., Wang F., Dai L. Efficient oxygen reduction reaction (ORR) catalysts based on single iron atoms dispersed on a hierarchically structured porous carbon framework. *Angewandte Chemie*, 2018, vol. 130, iss. 29, pp. 9176–9181. <https://doi.org/10.1002/ange.201804958>
12. Li X., Wang Z., Su Z., Zhao Z., Cai Q., Zhao J. Phthalocyanine-supported single-atom catalysts as a promising bifunctional electrocatalyst for ORR/OER: A computational study. *ChemPhysMater*, 2022, vol. 1, iss. 3, pp. 237–245. <https://doi.org/10.1016/j.chphma.2022.04.002>
13. Liang Z., Wang H. Y., Zheng H., Zhang W., Cao R. Porphyrin-based frameworks for oxygen electrocatalysis and catalytic reduction of carbon dioxide. *Chemical Society Reviews*, 2021, vol. 50, iss. 4, pp. 2540–2581. <https://doi.org/10.1039/d0cs01482f>
14. Mei Z. Y., Cai S., Zhao G., Zou X., Fu Y., Jiang J., An Q., Li M., Liu T., Guo H. Boosting the ORR active and Zn-air battery performance through ameliorating the coordination environment of iron phthalocyanine. *Chemical Engineering Journal*, 2022, vol. 430, art. 132691. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132691>
15. Hebié S., Bayo-Bangoura M., Bayo K., Servat K., Morais C., Napporn T. W., Boniface Kokoh K. Electrocatalytic activity of carbon-supported metallophthalocyanine catalysts toward oxygen reduction reaction in alkaline solution. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2016, vol. 20, iss. 4, pp. 931–942. <https://doi.org/10.1007/s10008-015-2932-6>
16. Thommes M., Kaneko K., Neimark A. V., Olivier J. P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K. S. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 2015, vol. 87, iss. 9–10, pp. 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
17. Sadezky A., Muckenhuber H., Grothe H., Niessner R., Pöschl U. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information. *Carbon*, 2005, vol. 43, iss. 8, pp. 1731–1742. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.02.018>
18. Zhang H. B., Lin G. D., Zhou Z. H., Dong X., Chen T. Raman spectra of MWCNTs and MWCNT-based H₂-adsorbing system. *Carbon*, 2002, vol. 40, iss. 13, pp. 2429–2436. [https://doi.org/10.1016/s0008-6223\(02\)00148-3](https://doi.org/10.1016/s0008-6223(02)00148-3)
19. Zhang J. X., Yang X. L., Shao H. F., Tseng C. C., Wang D. S., Tian S. S., Hu W. J., Jing C., Tian J. N., Zhao Y. C. Microwave-assisted synthesis of pd oxide-rich pd particles on nitrogen/sulfur co-doped graphene with remarkably enhanced ethanol electrooxidation. *Fuel Cells*, 2017, vol. 17, iss. 1, pp. 115–122. <https://doi.org/10.1002/fuce.201600153>
20. Zhu M., Diao G. Synthesis of porous Fe₃O₄ nanospheres and its application for the catalytic degradation of xylanol orange. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, vol. 115, iss. 39, pp. 18923–18934. <https://doi.org/10.1021/jp200418j>

21. Buğday N., Altin S., Yaşar S. Porous carbon-supported CoPd nanoparticles: High-performance reduction reaction of nitrophenol. *Applied Organometallic Chemistry*, 2022, vol. 36, iss. 8, art. e6797. <https://doi.org/10.1002/aoc.6797>

22. Ma M., Zhu W., Shao Q., Shi H., Liao F., Shao C., Shao M. Palladium–copper bimetallic nanoparticles loaded on carbon black for oxygen reduction and zinc–air batteries. *ACS Applied Nano Materials*, 2021, vol. 4, iss. 2, pp. 1478–1484. <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c02997>

Поступила в редакцию 21.08.2025; одобрена после рецензирования 30.08.2025;

принята к публикации 10.09.2025; опубликована 30.09.2025

The article was submitted 21.08.2025; approved after reviewing 30.08.2025;

accepted for publication 10.09.2025; published 30.09.2025