

ЭЛЕКТРОХИМИЯ. ГЕНЕРАЦИЯ И АККУМУЛИРОВАНИЕ  
ЭНЕРГИИ ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

УДК 544.65

ПОЛУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ ВОДОРОДНОЙ РЕАКЦИИ  
ПИРОЛИЗОМ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ФЕРРОЦИАНИДА ЖЕЛЕЗА  
В ПОЛИПИРРОЛЬНЫХ И ПОЛИАНИЛИНОВЫХ МАТРИЦАХ

© 2024 г. А. В. Сюгаев<sup>а, \*</sup>, К. А. Язовских<sup>а</sup>, М. А. Еремина<sup>а</sup>, В. Л. Воробьев<sup>а</sup>, А. А. Шаков<sup>а</sup>,  
А. Н. Маратканова<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН Ижевск, Россия

\*e-mail: syual@udman.ru

Поступила в редакцию 27.08.2023 г.

После доработки 11.12.2023 г.

Принята к публикации 12.12.2023 г.

В работе исследована возможность получения электрокатализаторов для реакции выделения водорода путем пиролиза полученных химическим способом композитов на основе проводящих полимеров (полианилин, полипиррол) с включениями ферроцианидных фаз. Продукты пиролиза ферроцианида железа зависят от вида полимера в исходном композите. Использование полианилина приводит к образованию ультрадисперсных сферических частиц  $Fe_3N$ . В случае полипиррола формируются частицы  $Fe_3C$  как сферической, так и цилиндрической формы. Частицы находятся в углеродных матрицах, отличающихся значительным количеством дефектов, что связано с допированием атомами азота. Полученный с использованием полипиррола композит с включениями  $Fe_3C$  обладает повышенной электрокаталитической активностью в кислом электролите и достигает плотности тока выделения водорода  $10 \text{ mA/cm}^2$  при перенапряжении – 230 мВ.

*Ключевые слова:* композиты, полимеры, ферроцианид железа, пиролиз, электрокатализаторы, реакция выделения водорода

DOI: 10.31857/S0044453724070189, EDN: PTXVAF

## ВВЕДЕНИЕ

Переход к низкоуглеродной экономике требует развития высокоэффективных систем и устройств накопления и преобразования энергии. Электрокаталитические процессы, такие как реакция восстановления кислорода, реакция выделения кислорода и реакция выделения водорода (РВВ) являются основными, например, в регенерируемых топливных элементах, перезаряжаемых металл-воздушных батареях, водных электролизерах и т.п. [1–4]. Высокой активностью в указанных реакциях обладают металлы и соединения металлов платиновой группы. Однако их высокая стоимость и дефицитность стимулируют разработку альтернативных катализаторов на основе более доступных металлов и их соединений, таких как оксиды, нитриды, карбиды, сульфиды [5–8].

Наиболее перспективны композиты из соответствующих каталитически активных частиц в углеродных матрицах, которые могут быть получены пиролизом различных композитов и метал-органических каркасных структур [9–11]. Перспективность использования в качестве прекурсоров

углеродной матрицы проводящих полимеров, таких как полианилин и полипиррол, связана с легкостью управления их морфологией [12, 13] в зависимости от условий синтеза. Для этих полимеров также характерно высокое содержание азота, что способствует формированию N-допированных углеродных матриц, наиболее перспективных для создания композитов с высокой электрокаталитической активностью [14]. Для проводящих полимеров также существует возможность допирования комплексными ионами переходных металлов, что позволяет синтезировать материалы с равномерно распределенными в матрице каталитически активными частицами [15–17]. Доступным прекурсором для создания каталитически активных частиц является ферроцианид железа и его аналоги с ионами других переходных металлов (Co, Mn, Cu и т.д.). Они легко синтезируются в форме дисперсных кристаллов и в зависимости от условий пиролиза могут дать разнообразные каталитически активные частицы (металлы, карбиды, нитриды, оксиды) [18–21].

В работе показана возможность получения электрокатализаторов путем пиролиза композитов,

состоящих из матриц проводящих полимеров (полианилин, полипиррол) с включениями ферроцианида железа. Структуру прекурсоров и электрокатализаторов изучали методами рентгеновской дифракции, спектроскопией комбинационного рассеяния света, ИК-спектроскопией, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией и электронной микроскопией. Активность полученных электрокатализаторов в реакции выделения водорода исследовали в кислых и щелочных растворах.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полианилин и полипиррол получали традиционным методом окислительной полимеризации водных растворов анилина  $C_6H_5NH_2$  и пиррола  $C_4H_5N$  при температуре около  $0^\circ C$  [21]. В первом случае брали 0.1 моль анилина в 100 мл 1 М  $HCl$  и постепенно при перемешивании добавляли 0.125 моль пероксодисульфата аммония  $(NH_4)_2S_2O_8$ . Синтез проводили в течение 4 часов. В случае пиррола использовали более мягкий окислитель – гексацианоферрат(III) калия  $K_3[Fe(CN)_6]$  [22]. После синтеза осадки полимеров отфильтровывали, промывали 1 М водным раствором  $HCl$  и сушили на воздухе. Для приготовления композитов полимеров с ферроцианидом железа брали по 300 мг полученных полимерных порошков. Их погружали в 90 мл водного раствора, содержащего по 10 ммоль безводного хлорида железа(III)  $FeCl_3$  и гексацианоферрата(III) калия  $K_3[Fe(CN)_6]$ , который дополнительно подкисляли 10 мл 0.01 М  $HCl$ . После этого проводили ультразвуковую обработку смеси в течение 15 мин и оставляли ее на 20 ч при комнатной температуре. Формирующийся в растворе гексацианоферрат(III) железа(III)  $Fe^{III}[Fe^{III}(CN)_6]$  является сильным окислителем, который при взаимодействии с частицами полимеров восстанавливается до нерастворимого в воде гексацианоферрата(II) железа(III)  $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ . После проведения реакции порошки отфильтровывали, тщательно промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе. Таким образом получали исходные композиты полианилин-ферроцианид железа, который в дальнейшем будет обозначаться, как PANI/PB (Polyaniline-Prussian Blue), и полипиррол-ферроцианид железа, PPy/PB (Polypyrrole-Prussian Blue). Пиролиз исходных композитов проводили в атмосфере аргона в течение 2 ч при температуре  $700^\circ C$  после предварительного вакуумирования рабочей области печи.

Электрохимические исследования проводили на потенциостате Р-45Х (АО Электрохимические системы). Использовали стеклянную ячейку с разделенными пространствами для рабочего, вспомогательного электрода (Pt) и электрода сравнения (Ag/AgCl). Растворами служили 1 М водные растворы серной кислоты и гидроксида калия,

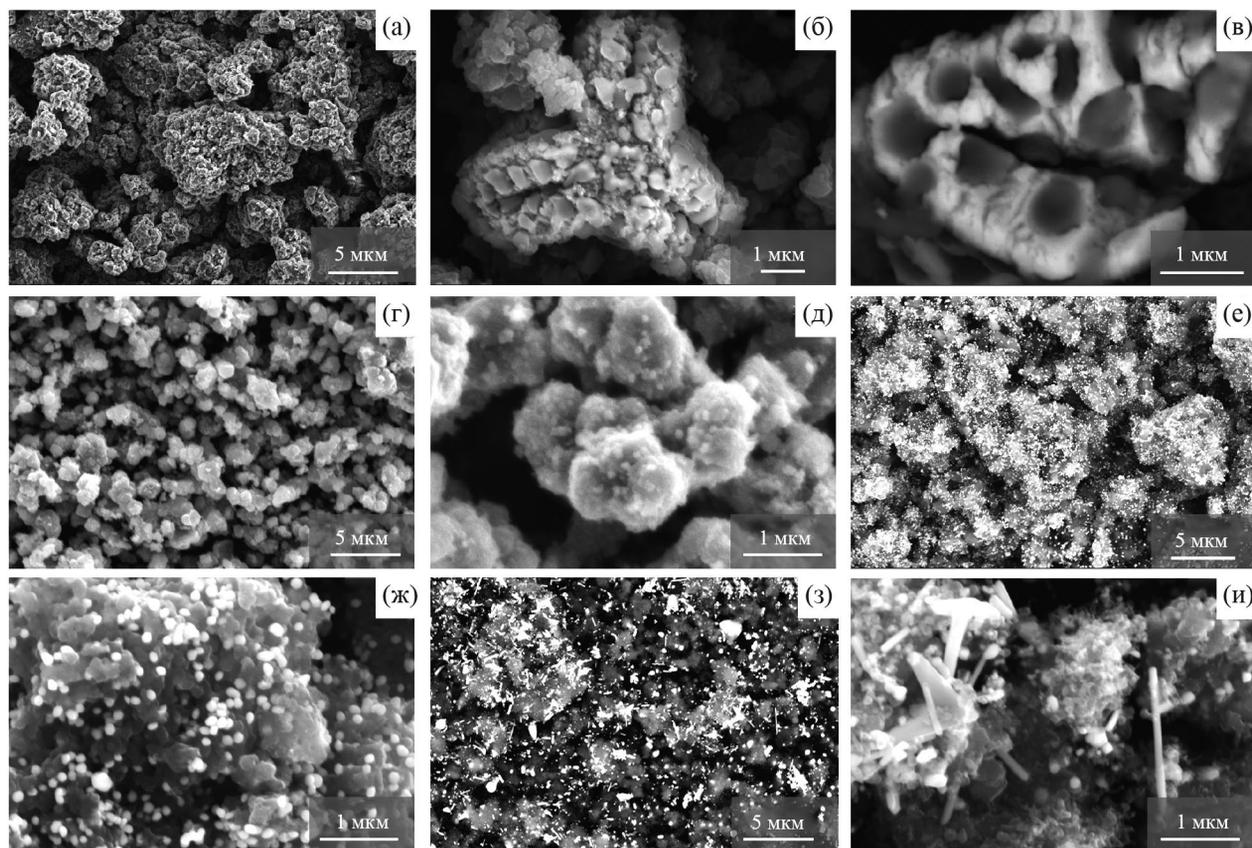
которые продували высокочистым аргоном. Для приготовления образца брали 4 мг полученного композита, добавляли 300 мкл дистиллированного этилового спирта и 30 мкл 5% раствора протонообменной смолы Nafion (Merck). Смесь обрабатывали ультразвуком в течение 30 мин, после чего дважды наносили по 3 мкл полученных чернил на поверхность дискового электрода из стеклоуглерода площадью  $0.071 \text{ см}^2$  и тщательно просушивали. Вольтамперные кривые измеряли со скоростью 5 мВ/с до получения стабильной воспроизводимой вольтамперной кривой. Все потенциалы пересчитаны и приведены относительно обратимого водородного электрода, токи – относительно геометрической площади поверхности электрода.

Электронно-микроскопические изображения получены на микроскопе Thermo Fisher Scientific Quattro S, спектры комбинационного рассеяния света (КРС) – на спектрометре HORIBA HR800 с длиной возбуждения 632.8 нм, рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) – на спектрометре ЭС-2401 с  $MgK_{\alpha}$ -возбуждением, ИК-Фурье-спектры пропускания – на спектрометре Varian Excalibur, рентгеновские дифрактограммы – на дифрактометре «MiniFlex600» (Rigaku) с  $CoK_{\alpha}$ -излучением. Измерения полной удельной поверхности проводили с помощью многоточечного метода БЭТ (четыре точки) на приборе Sorbi MS, в качестве адсорбата использовали азот. Для РФЭС исследований образцы наносили на индиевую подложку во избежание эффекта зарядки. Количественный анализ дифрактограмм провели с помощью программного обеспечения Fullprof, обработку РФЭС-спектров – с помощью программного обеспечения CasaXPS.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены электронно-микроскопические изображения композитов PANI/PB и PPy/PB. Для PANI/PB на изображениях с большим увеличением хорошо видны включения в полимерной матрице (рис. 1б), которые контрастируют в обратно-рассеянных электронах (рис. 1в). Дисперсность композита PPy/PB значительно выше, чем у PANI/PB. Заметного контраста в обратно рассеянных электронах для PPy/PB не наблюдалось, что может быть связано с малым размером кристаллитов ферроцианидных фаз или же их инкапсуляцией в полимерной матрице. Энергодисперсионный анализ (EDX) показал ~14 ат. % железа в обоих композитах.

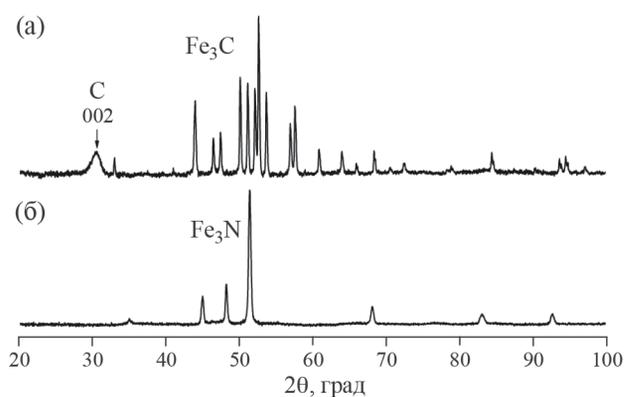
По данным рентгеновской дифракции (рис. 2) в PANI/PB после отжига формируется фаза  $\epsilon$ - $Fe_3N$  (ICDD-PDF-2-01-083-0877), поэтому далее этот образец будет обозначаться  $Fe_3N/C$ . Параметры решетки  $\epsilon$ - $Fe_3N$  равны  $a=4.674(1)$  и  $c=4.376(1) \text{ \AA}$ , что меньше, чем для табличного значения ( $a=4.708$



**Рис. 1.** Электронно-микроскопические изображения образцов: PANI/PB (а, б, в); PPy/PB (г, д); Fe<sub>3</sub>N/C (е, ж) и Fe<sub>3</sub>C/C (з, и). Изображения (в), (е), (з) получены в обратно-рассеянных электронах, остальные – во вторичных электронах.

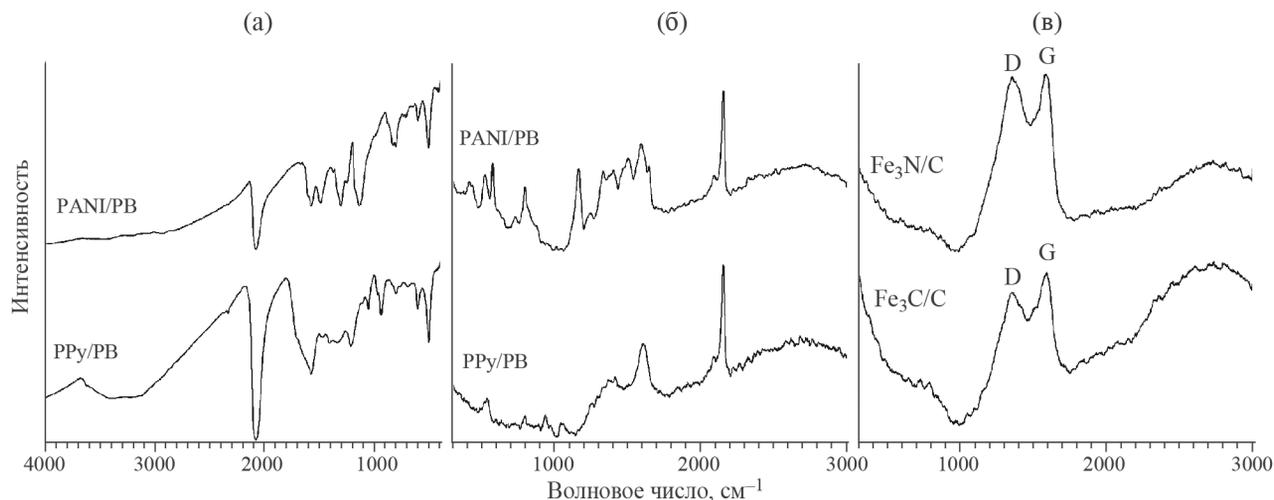
и  $c=4.3885 \text{ \AA}$ ). По-видимому, часть атомов азота в решетке нитрида замещена атомами углерода. В PPy/PB после отжига формируется цементит Fe<sub>3</sub>C (ICDD-PDF-2-00-035-0772), также появляется рефлекс при  $\sim 30^\circ$  от плоскостей 002 углеродных материалов (графит, графен, углеродные нанотрубки). Далее этот образец будет обозначаться Fe<sub>3</sub>C/C. Параметры решетки цементита  $a=5.097(1)$ ,  $b=6.754(1)$  и  $c=4.532(1) \text{ \AA}$  оказались больше табличных значений ( $a=5.091$ ,  $b=6.743$  и  $c=4.526 \text{ \AA}$ ), что может свидетельствовать о замещении части атомов углерода атомами азота. Таким образом, химическое окружение ферроцианида железа существенно влияет на состав продуктов термического разложения при одних и тех же условиях обработки.

Образующиеся фазы нитрида и карбида железа хорошо видно в обратно-рассеянных электронах (см. рис. 1е и 1з). В Fe<sub>3</sub>N/C формируются сферические частицы диаметром меньше 100 нм (рис. 1ж). Диаметр областей когерентного рассеяния для Fe<sub>3</sub>N, определенный из дифрактограмм по формуле Вильямсона–Холла, составляет  $89 \pm 2$  нм, что



**Рис. 2.** Рентгеновские дифрактограммы образцов Fe<sub>3</sub>C/C (а) и Fe<sub>3</sub>N/C (б).

хорошо согласуется с данными электронной микроскопии. Рассчитанный уровень микронапряжений для Fe<sub>3</sub>N равен 0.002%. В Fe<sub>3</sub>C/C помимо дисперсных сферических частиц наблюдаются цилиндрические частицы (тонкие стержни) толщиной



**Рис. 3.** Колебательные спектры образцов: ИК-Фурье-спектры пропускания PANI/PB и PPy/PB (а), КРС-спектры PANI/PB и PPy/PB (б), КРС-спектры Fe<sub>3</sub>N/C и Fe<sub>3</sub>C/C (в).

около 100 нм и длиной до 2 мкм (рис. 1и). Диаметр областей когерентного рассеяния для Fe<sub>3</sub>C, рассчитанный из дифрактограмм, составляет 100±5 нм, уровень микронапряжений – 0.001%. EDX анализ показал значительно более высокое содержание железа (около 25 ат. %) в данных частицах по сравнению с остальной матрицей (5–7 ат. %). Измерения полной удельной поверхности образцов методом БЭТ дали следующие результаты: Fe<sub>3</sub>N/C – 55.3±1.3 м<sup>2</sup>/г; Fe<sub>3</sub>C/C – 109.4±0.7 м<sup>2</sup>/г.

На рис. 3 приведены ИК-Фурье- и КРС-спектры композитов PANI/PB и PPy/PB. Интенсивные полосы при 2070 (ИК-Фурье) и 2150 см<sup>-1</sup> (КРС) соответствуют валентным колебаниям C≡N-связей. Полосы при 490 и 605 см<sup>-1</sup> в ИК-Фурье-спектрах относятся к валентным колебаниям Fe-C и деформационным колебаниям связей Fe-C≡N ферроцианидных фаз [23]. Остальные полосы в ИК-Фурье- и КРС-спектрах PANI/PB и PPy/PB связаны с колебаниями полимерных матриц. В КРС-спектрах образцов Fe<sub>3</sub>N/C и Fe<sub>3</sub>C/C полосы полимеров не наблюдаются из-за их полного разрушения при отжиге. Вместо этого наблюдаются две широкие полосы при ~1590 и ~1350 см<sup>-1</sup>, характерные для sp<sup>2</sup>-углеродных материалов и соответствующие колебаниям углеродных матриц в композитах. Полоса рассеяния D (1350 см<sup>-1</sup>) возникает из-за наличия дефектов в гексагональной структуре sp<sup>2</sup>-атомов, полоса G (1590 см<sup>-1</sup>) связана с продольной модой колебаний атомов углерода [24]. Интенсивные D-полосы в спектрах свидетельствуют о значительном количестве дефектов в углеродных матрицах, что связано с их допированием атомами азота.

На рис. 4 приведены C1s, N1s и Fe2p РФЭ-спектры образцов PANI/PB, PPy/PB, Fe<sub>3</sub>N/C и Fe<sub>3</sub>C/C.

Данные по элементному составу поверхностных слоев приведены в таблице 1. Отнесение составляющих в спектрах проведено с использованием работ [25–29]. В спектрах PANI/PB и PPy/PB наблюдаются составляющие от полимерных матриц и осажденных ферроцианидных фаз. В C1s-спектрах наблюдаются интенсивные составляющие кислородсодержащих групп, что свидетельствует об окислении полимерных матриц после обработки в Fe<sup>III</sup>[Fe<sup>III</sup>(CN)<sub>6</sub>]. Fe2p-спектры характеризуются относительно высоким вкладом от Fe(II) по сравнению с вкладом от Fe(III). Отношение площадей Fe(II)/Fe(III) составляет 2.3 к 1 (PANI/PB) и 2.8 к 1 (PPy/PB), что значительно отличается от общепринятой формулы берлинской лазури Fe<sup>III</sup><sub>4</sub>[Fe<sup>II</sup>(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>. Данный результат может свидетельствовать о формировании в нашем случае ферроцианидных фаз переменного состава со значительным преобладанием в структуре Fe(II). Наличие двух составляющих Fe(III) со значительной полушириной может быть связано с несколькими неэквивалентными электронными состояниями этих атомов в структуре формирующихся ферроцианидных фаз.

Для Fe<sub>3</sub>N/C и Fe<sub>3</sub>C/C характерно высокое содержание углерода по сравнению с исходными PANI/PB и PPy/PB, что связано с формированием углеродной матрицы при пиролизе. В случае Fe<sub>3</sub>C/C содержание углерода выше, чем в случае Fe<sub>3</sub>N/C, что может свидетельствовать о формировании более толстого углеродного слоя на поверхности частиц в этом случае. Углеродная матрица в обоих случаях существенно допирована азотом. Основные составляющие N1s-спектров относятся к различным положениям атомов азота в углеродной матрице: пиридинового, пиррольного

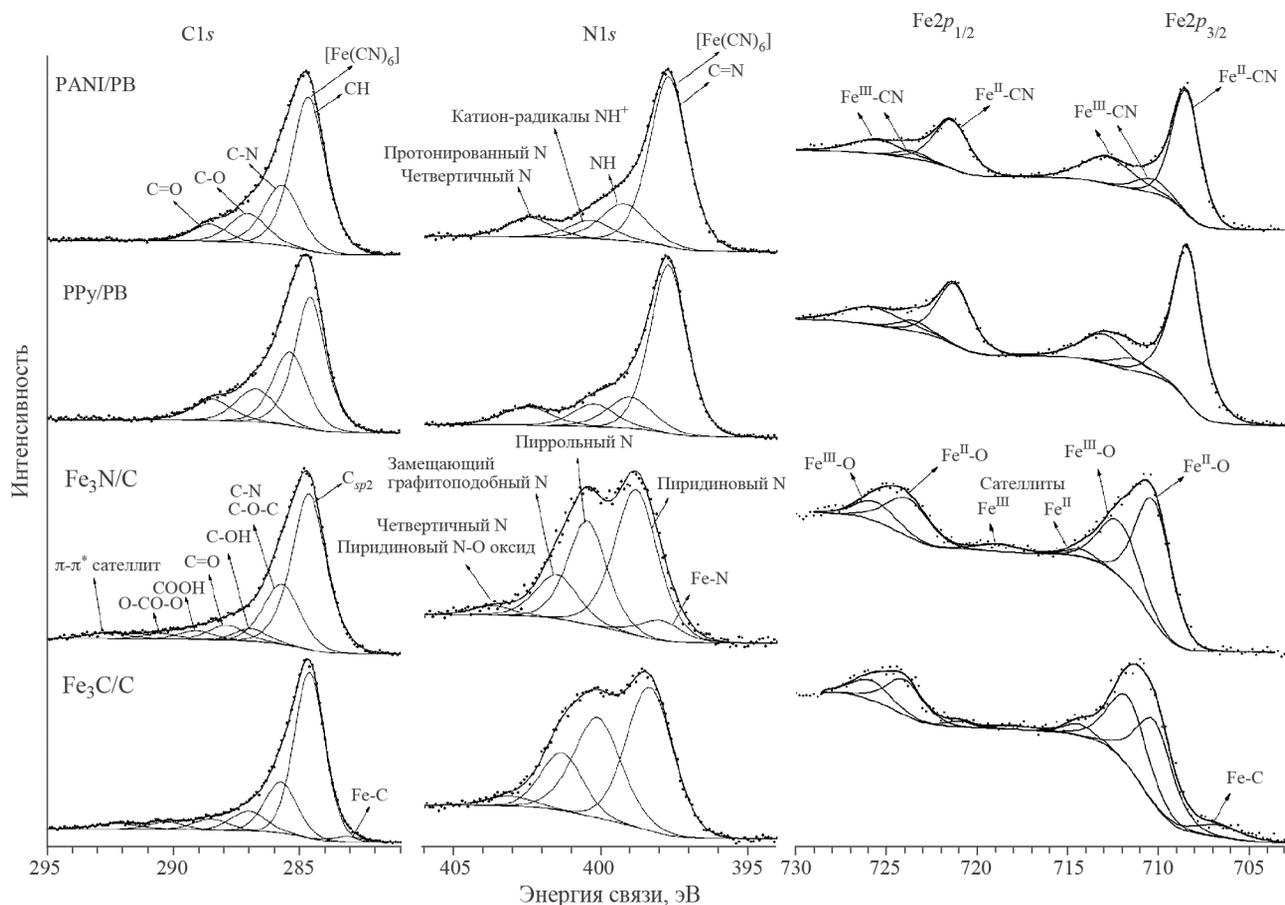


Рис. 4. C1s, N1s и Fe2p РФЭ-спектры образцов.

и графитоподобного типа [30]. Также наблюдается небольшая полоса, которую можно отнести к N-O оксиду или к четвертичному азоту. Допирование азотом углеродных матриц оказывает положительное влияние на электрокаталитические свойства композитов [30, 31]. Для C1s-спектров характерна выраженная высокоэнергетическая часть от различных функциональных кислород- и азотсодержащих групп. Пик при 292.0 эВ является  $\pi \rightarrow \pi^*$ -сателлитом, характерным для  $sp^2$ -углеродных материалов.

В Fe2p-спектрах присутствуют пики оксидов железа [27], связанные с окислением поверхности карбидных и нитридных частиц. В случае Fe<sub>3</sub>C/C в спектре присутствует небольшая составляющая, которую можно отнести к Fe-C [31, 32]. В случае Fe<sub>3</sub>N/C частицы оксидная пленка толще, поскольку в этом случае нет составляющей от нитридов железа при ~707.0 эВ [33]. В N1s-спектре наблюдается составляющая при 397.5 эВ, которую можно отнести к Fe-N связям. Такой результат можно объяснить формированием оксинитридного слоя на поверхности Fe<sub>3</sub>N-частиц [33]. Также возможно,

Таблица 1. Элементный состав образцов по данным РФЭС (ат. %)

Образец	C	N	O	Fe
PANI/PB	59.8	25.3	10.4	4.5
PPy/PB	55.0	30.0	9.8	5.2
Fe <sub>3</sub> N/C	74.2	9.1	14.7	2.0
Fe <sub>3</sub> C/C	87.7	5.5	6.0	0.8

что в композитах присутствуют наночастицы аморфных оксидов железа, но в небольшом количестве, поскольку в противном случае на дифрактограммах наблюдался бы размытый пик в области рефлексов оксидов железа, а в спектрах комбинационного рассеяния света появились бы заметные полосы, характерные для оксидов (~400 см<sup>-1</sup> и в области 600–700 см<sup>-1</sup>).

На рис. 5а приведены стабилизированные вольт-амперные кривые образцов. Хорошо видно, что наиболее высокой активностью

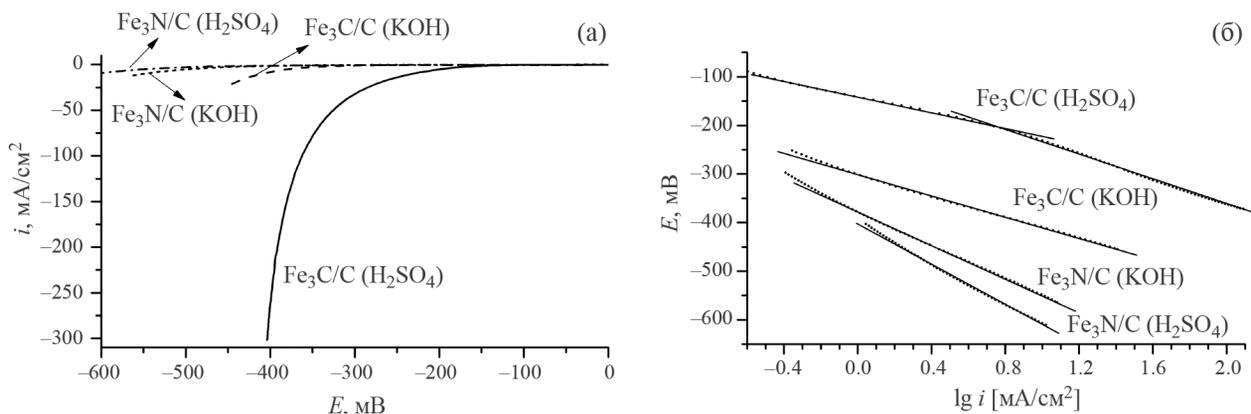


Рис. 5. Стабилизированные вольт-амперные кривые образцов  $\text{Fe}_3\text{N}/\text{C}$  и  $\text{Fe}_3\text{C}/\text{C}$  в 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 1 М  $\text{KOH}$  в  $i(E)$ - и  $E(\lg i)$ -координатах.

в РВВ характеризуется образец  $\text{Fe}_3\text{C}/\text{C}$  в кислых средах, перенапряжение РВВ в этом случае  $\eta(10 \text{ mA}/\text{cm}^2) = -230 \text{ мВ}$ . В щелочной среде активность этого образца заметно ниже,  $\eta(10 \text{ mA}/\text{cm}^2)$  составляет 410 мВ. Таким образом, наблюдается чувствительность электрокатализатора к природе разряжающихся частиц. Восстановление  $\text{H}_3\text{O}^+$  ионов в случае кислых сред идет легче, чем молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в случае щелочных сред. Похожий результат мы наблюдали ранее при исследовании РВВ на объемных образцах цементита, полученных механосплавлением с последующим компактированием [34].

Похожие результаты по электрокаталитической активности были получены ранее для других цементит-содержащих электрокатализаторов. Например, в работе [20] для  $\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{C}/\text{N}-\text{C}$  наблюдалось  $\eta(10 \text{ mA}/\text{cm}^2) = -236 \text{ мВ}$  в серноокислом электролите. В работе [7] для  $\text{Fe}_3\text{C}-\text{Co}/\text{N}-\text{C}$  было получено  $\eta(10 \text{ mA}/\text{cm}^2) = -238 \text{ мВ}$  в серноокислом электролите;  $\eta(10 \text{ mA}/\text{cm}^2) = -298 \text{ мВ}$  в 1 М  $\text{KOH}$ .

Для композита  $\text{Fe}_3\text{N}/\text{C}$  наблюдаются очень низкие токи РВВ как в кислых, так и щелочных средах. Перенапряжение  $\eta(10 \text{ mA}/\text{cm}^2)$  для  $\text{Fe}_3\text{N}/\text{C}$  значительно и составляет 607 мВ в кислых и  $-594 \text{ мВ}$  в щелочных растворах. Таким образом, синтезированные частицы  $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$  не демонстрируют электрокаталитической активности в РВВ, хотя в одной из последних работ была продемонстрирована электрокаталитическая активность в РВВ композитов на основе частиц  $\text{Fe}_3\text{N}-\text{Co}_4\text{N}-\text{CoFe}$  в N-допированной углеродной матрице с  $\eta(10 \text{ mA}/\text{cm}^2) = -185 \text{ мВ}$  в 1 М  $\text{KOH}$  [35]. Низкую активность  $\text{Fe}_3\text{N}/\text{C}$  композитов в нашем случае можно объяснить значительным окислением поверхности нитридных частиц по данным РФЭС, а также относительно небольшой удельной поверхностью композита по данным БЭТ. Возможно, использование полианилина другой морфологии

может обеспечить более качественную инкапсуляцию частиц в углеродной матрице, защитить их поверхность от окисления и увеличить электрокаталитическую активность композитов на основе нитрида железа.

На рис. 5б приведены катодные кривые в координатах  $E(\lg i)$ . Для  $\text{Fe}_3\text{C}/\text{C}$  характерно два участка с разными тафельскими наклонами: 82 мВ на декаду тока при  $\lg i < 0.8$  и 133 мВ на декаду тока при  $\lg i > 0.8$ . В щелочных средах для  $\text{Fe}_3\text{C}/\text{C}$  наблюдается единственный участок с тафельским наклоном 116 мВ на декаду тока. Экстраполяция зависимостей к  $\eta = 0$  позволяет определить токи ( $i_0$ ) обмена водородной реакцией. Он составляет 20.4 (первый участок) и 173.8  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  (второй участок) в кислом электролите, и 2.6  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  – в щелочном электролите. Наиболее вероятным механизмом РВВ на  $\text{Fe}_3\text{C}/\text{C}$  является механизм Фольмера–Гейровского [7, 36]. Зависимость  $E-\lg i$  с двумя разными тафельскими наклонами в случае  $\text{Fe}_3\text{C}/\text{C}$  в кислых средах можно объяснить изменением степени заполнения поверхности адсорбированным водородом, что влияет на кинетику процесса. При низких плотностях тока, когда степень заполнения водородом относительно мала, значение тафельского наклона 82 мВ на декаду тока находится посередине между 118 мВ, характерного для реакции Фольмера, и 40 мВ, характерного для реакции Гейровского. В этом случае можно предположить сравнимую скорость протекания обеих стадий. При повышении плотности тока и степени заполнения поверхности водородом лимитирующей становится реакция Фольмера, что приводит к возрастанию тафельского наклона. Реакция Фольмера также является лимитирующей в щелочных растворах. Для композита  $\text{Fe}_3\text{N}/\text{C}$  тафельские наклоны имеют необычно высокие значения 184 и 220 мВ на декаду тока в щелочных и кислых средах, соответственно.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследована возможность использования композитов на основе проводящих полимеров с включениями ферроцианидных фаз для получения электрокатализаторов РВВ. Лучший результат был получен для композита ферроцианида железа с полипирролом, пиролиз которого приводит к формированию дисперсных частиц  $\text{Fe}_3\text{C}$  с повышенной активностью в РВВ в кислых электролитах. Имеются большие возможности для дальнейшего совершенствования этого способа получения электрокатализаторов для реакций окисления/восстановления водорода и кислорода, обусловленные (i) легкостью управления морфологией проводящих полимеров и формирующихся из них углеродных матриц; (ii) возможностью получения разнообразных каталитически активных фаз (карбидных, нитридных, оксидных, металлических) в зависимости от условий пиролиза исходного композита; (iii) возможностью осаждения аналогов берлинской лазури с атомами других переходных металлов для получения полиметаллических частиц и двойных-тройных фаз.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации (государственный регистрационный номер 124021900079-9). Исследование выполнено с использованием оборудования центра коллективного пользования «Центра физических и физико-химических методов анализа и изучения свойств и поверхностных характеристик наноструктур, материалов и изделий» УдмФИЦ УрО РАН.

Авторы выражают благодарность с.н.с. А. И. Чукавину (УдмФИЦ УрО РАН) за проведение исследований методом сканирующей электронной микроскопии, а также К. Г. Михееву (УдмФИЦ УрО РАН) за измерения спектров комбинационного рассеяния света.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Stamenkovic V.R., Strmcnik D., Lopes P.P., Markovic N.M.* // *Nature Mater.* 2017. V.16. P. 57.
2. *Zou X., Zhang Y.* // *Chem. Soc. Rev.* 2015. V.44. P. 5148.
3. *Shao M., Chang Q., Dodelet J.-P., Chenitz R.* // *Chemical Reviews.* 2016. V.116(6). P. 3594.
4. *Park S., Shao Y., Liu J., Wang Y.* // *Energy Environ. Sci.* 2012. V.5. P. 9331.
5. *Ge X., Sumboja A., Wu D., et al.* // *ACS Catalysis.* 2015. V.5(8). P. 4643.
6. *Zhang Y., Huang L.-B., Jiang W.-J., et al.* // *J. Mater. Chem. A.* 2016. V.4. P. 7781.
7. *Yang C.C., Zai S.F., Zhou Y.T., et al.* // *Adv. Funct. Mater.* 2019. V.29. P. 1901949.
8. *Kong D., Cha J.J., Wang H., et al.* // *Energy Environ. Sci.* 2013. V.6. P. 3553.
9. *Qianqian W., Dajun L., Xingquan H.* // *Acta Phys.-Chim. Sin.* 2019. V.35(7). P. 740.
10. *Chen J., Jia J., Wei Z., et al.* // *Int. J. Hydrog. Energy.* 2018. V.43. P. 14301.
11. *Jiang J., Liu Q., Zeng C., Ai L.* // *J. Mater. Chem. A.* 2017. V.5. P. 16929.
12. *Li Y., Zheng J.-L., Feng J., Jing X.-L.* // *Chemical Papers.* 2013. V.67(8). P. 876.
13. *Morozaan A., Jégou P., Campidelli S., et al.* // *Chem. Commun.* 2012. V.48, P. 4627.
14. *Yang Y., Gu L., Guo S., et al.* // *Front. Chem.* 2019. V.7. A.761.
15. *Chen Y.-Y., Zhang Y., Jiang W.-J., et al.* // *ACS Nano.* 2016. V.10(9). P. 8851.
16. *Guo L., Ji L., Wang J., et al.* // *ACS Applied Materials & Interfaces.* 2018. V.10(43). P. 36824.
17. *Wang X.-L., Tang Y.-J., Huang W., et al.* // *ChemSusChem.* 2017. V.10. P. 2402.
18. *Shen L., Zhang Q., Luo J., et al.* // *Appl. Surf. Sci.* 2021. V.551. 149360.
19. *Chen J., Wei L., Mahmood A., et al.* // *Energy Storage Mater.* 2020. V.25. P. 585.
20. *Song C., Wu S., Shen X., et al.* // *J. Colloid Interface Sci.* 2018. V.524. P. 93.
21. *Cao Y., Andreatta A., Heeger A.J., Smith P.* // *Polymer.* 1989. V.30. P. 2305.
22. *Stanković R., Laninović V., Stanković S., et al.* // *Macromol. Chem. Phys.* 1995. V.196. P. 825.
23. *Socrates G.* *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts, 3rd Edition*, Wiley, Chichester, New York, Weinheim, Toronto, Brisbane, Singapore. 2004. 347 стр.
24. *Ferrari A.C.* // *Solid State Commun.* 2007. V.143. P. 47.
25. *Beamson G., Briggs D.* *High resolution XPS of organic polymers, The Scienta ESCA300 Database*, Wiley&Sons, Chichester. 1992.
26. *NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, Measurement Services Division of the National Institute of Standards and Technology (NIST)*, Gaithersburg. 2012.
27. *Grosvenor A.P., Kobe B.A., Biesinger M.C., McIntyre N.S.* // *Surf. Interface Anal.* 2004. V.3–6. P. 1564.
28. *Syugaev A.V., Maratkanova A.N., Shakov A.A., et al.* // *J. Solid State Electrochem.* 2018. V.22. P. 3171.
29. *Atanasoska L., Naoi K., Smyrl W.H.* // *Chem. Mater.* 1992. V.4. P. 988.
30. *Inagaki M., Toyoda M., Soneda Y., Morishita T.* // *Carbon.* 2018. V.132. P. 104.
31. *Li Z., Gao Q., Liang X., et al.* // *Carbon.* 2019. V.150. P. 93.

32. *Eissa A.A., Peera S.G., Kim N.H., Lee J.H.* // *J. Mater. Chem. A*. 2019. V.7. P. 16920.
33. *Gajbhiye N.S., Bhattacharyya S., Shivaprasad S.M.* // *Mater. Res. Bull.* 2008. V.43. P. 272.
34. *Сюгаев А.В., Лялина Н.В., Ломаева С.Ф., Решетников С.М.* // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2012. Т. 48. С. 429. (*Syugaev A.V., Lyalina N.V., Lomaeva S.F., Reshetnikov S.M.* // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2012. V.48. P. 515. <https://doi.org/10.1134/S2070205112050127>)
35. *Cui Z., Liang X., Wang P., et al.* // *Electrochim. Acta*. 2021. V.395. P. 139218.
36. *Chen J., Jia J., Wei Z., et al.* // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2018. V.43. P. 14301.