Казахский Национальный Университет имени аль-Фараби

УДК 620.22.3(043)

На правах рукописи

ЖУМАДИЛОВ БАУЫРЖАН ЕРБОЛСЫНҰЛЫ

Углеродные наностены и их гибридные композиты как электрокаталитические материалы для водородной энергетики

8D07110 – Материаловедение и технология новых материалов

Диссертация на соискание степени
доктора философии (PhD)

Научные консультанты
к.ф.-м.н., PhD, профессор
Габдуллин М.Т.
PhD, доцент-исследователь
Мархабаева А.А.
Профессор Фэй Сюй
(Fei Xu)

Республика Казахстан
Алматы, 2026

СОДЕРЖАНИЕ

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ 3
ВВЕДЕНИЕ 5
1. УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И УНС ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ГЕНЕРАЦИИ ВОДОРОДА: СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И МЕТОДЫ СИНТЕЗА 9
1.1. Водородная энергетика и электрохимическая генерация водорода 9
1.2. Электрокаталитические материалы для РВВ 11
1.3. Углеродные наноструктуры в электрокатализе 14
1.4. Современное состояние исследований УНС в РВВ 18
1.5. Методы синтеза УНС 24
Выводы по разделу 1 46
2. МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ УНС В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТИПА ПОДЛОЖКИ И ВРЕМЕНИ СИНТЕЗА 47
2.1. Экспериментальная часть и методики исследования УНС 47
2.2. Морфологические и структурные свойства УНС 50
2.3 Электрохимические свойства УНС 67
Выводы по разделу 2 71
3. WO_3-МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ УНС ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОЙ РВВ 72
3.1 Экспериментальная часть и методики исследования УНС/WO_3 73
3.2 Морфологические, структурные и химические свойства WO_3-модифицированных УНС 76
3.3 Электрокаталитические свойства WO_3-модифицированных УНС в РВВ 85
3.4 Стабильность и структурные изменения WO_3-модифицированных УНС после РВВ 90
Выводы по разделу 3 96
4. ПОКРЫТИЯ ИЗ ТИОМОЛИБДАТА АММОНИЯ ($(NH_4)_2MO_3S_{13}$) НА АЗОТ-ЛЕГИРОВАННЫХ УНС КАК ОПТИМАЛЬНЫЕ И ДОЛГОВЕЧНЫЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ РВВ 98
4.1 Экспериментальная часть и методики исследования N-УНС/АТМ 99
4.2 Морфологические, структурные и химические свойства ($(NH_4)_2Mo_3S_{13}$)/N-УНС 102
4.3 Электрокаталитическая активность ($(NH_4)_2Mo_3S_{13}$)/N-УНС 109
4.4 Стабильность и эффективность ($(NH_4)_2Mo_3S_{13}$)/N-УНС после РВВ 115
Выводы по разделу 4 125
ЗАКЛЮЧЕНИЕ 126
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ 128

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

РВВ	–	Реакция выделение водорода
УНС	–	Углеродные наностены
CO_2	–	Диоксид углерода
NG	–	Азот допированный графен
H_2SO_4	–	Серная кислота
NWs	–	Нанопроволоки
KOH	–	Гидроксид калия
УНТ	–	Углеродные нанотрубки
УНВ	–	Углеродные нановолокна
ПЭМ	–	Просвечивающий электронный микроскоп
NRs	–	Наностержни
PECVD	–	Плазменно-усиленное химическое осаждение из газовой фазы
GNWs	–	Графеновые наностены
MXены	–	Класс двумерных материалов, состоящих из карбидов, нитридов или карбонитридов переходных металлов
CVD	–	Химическое осаждение из газовой фазы
LSV	–	Линейная разверточная вольтамперометрия
HWCVD	–	Химическое осаждение из газовой фазы с нагретой нитью
MW-PECVD	–	Микроволновая плазма PECVD
DC-PECVD	–	Плазма с постоянным током PECVD
RF-PECVD	–	Высокочастотная плазма
CCP-PECVD	–	Ёмкостно связанная плазма
ICP-PECVD	–	Индуктивно связанная плазма
RI-PECVD	–	Плазма инжекцией радикалов
ECR-PECVD	–	Плазма электронного циклотронного резонанса
СЭМ	–	Сканирующая электронная микроскопия
HRTEM	–	Высокорасрешающая просвечивающая электронная микроскопия
FWHM	–	Полная ширина на половине максимума
ЭДС	–	Энергодисперсионная спектроскопия
RF	–	Радиочастотное магнетронное напыление
SCCM	–	Стандартный кубический сантиметр в минуту
N_2	–	Молекулярный азот
C_2H_2	–	Ацетилен
CH_4	–	Метан
H_2	–	Водород

UV-vis DRS	–	Диффузионная спектроскопия отражения в ультрафиолетовой и видимой областях
АСМ	–	Атомно-силовой микроскоп
XRD	–	Рентгенодифракционный анализ
XPS	–	Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
FTIR	–	Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье
$(NH_4)_2Mo_3S_{13}$	–	Тиомолибдат аммония
Ar	–	Аргон
UPS	–	Ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия
E_F	–	Уровень Ферми
φ	–	Работа выхода
E_{cutoff}	–	Энергия отсечки вторичных электронов
CV	–	Циклическая вольтамперометрия
ЭИС	–	Электрохимическая импедансная спектроскопия
R_S	–	Суммарное последовательное сопротивление
R_{ct}	–	Сопротивление переноса заряда
CPE	–	Ёмкость электрохимического двойного слоя
W	–	Элемент Варбурга
QCM	–	Кварцевый кристаллический микровес
RHE	–	Обратимый водородный электрод
ECSA	–	Электрохимическая активная площадь поверхности
TOF	–	Частота оборота
ATM	–	Тиомолибдат аммония
CS_2	–	Сероуглерод
CP	–	Углеродная бумага (carbon paper)

ВВЕДЕНИЕ

Общая характеристика работы. В диссертационной работе представлены результаты исследований углеродных наностен (УНС) и их гибридных композитов как перспективных электрокаталитических материалов для реакции выделения водорода (РВВ).

Актуальность исследования.

Рост мирового энергопотребления и усиление экологических проблем обусловливают необходимость перехода к низкоуглеродной энергетике. Одним из перспективных направлений является водородная энергетика, поскольку водород обладает высокой удельной энергией, а продуктом его использования в топливных элементах является вода. Экологически чистым способом получения водорода является электрохимическое разложение воды, эффективность которого во многом определяется электрокатализаторами. Наиболее активными катализаторами РВВ являются материалы на основе платины. Однако их высокая стоимость и ограниченные природные ресурсы стимулируют поиск доступных альтернатив с высокой активностью и стабильностью.

Перспективными основами для создания таких катализаторов являются УНС, характеризующиеся высокой электропроводностью, химической устойчивостью и развитой поверхностью. Их трехмерная морфология обеспечивает эффективный транспорт заряда и большое количество доступных активных центров. Модификация УНС соединениями переходных металлов, в частности WO_3 и серосодержащими соединениями молибдена, позволяет сочетать проводящие свойства углеродной матрицы с каталитической активностью функциональных компонентов. Особый интерес представляет тиомолибдат аммония ($(NH_4)_2Mo_3S_{13}$), содержащий активные Mo-S центры. Его закрепление на азот-легированных УНС может повысить доступность активных центров и эффективность переноса электронов.

Таким образом, разработка гибридных композитов на основе УНС и соединений переходных металлов является актуальным направлением для создания эффективных, стабильных и экономически доступных электрокатализаторов РВВ и развития водородной энергетики.

Цель диссертационной работы заключалась в исследовании УНС и их гибридных композитных структур как эффективных электрокаталитических материалов для РВВ.

Объект исследования. УНС и их гибридные композиты с оксидными и сульфидными соединениями переходных металлов, предназначенные для применения в электрокатализе РВВ.

Предмет исследования. Морфологические, структурные и электрокаталитические свойства УНС и их гибридных композитов, модифицированных с оксидными и сульфидными соединениями переходных металлов в РВВ.

Задачи исследования:

– Исследовать влияние типа подложки и времени синтеза на морфологию, структуру и электрохимические свойства УНС, полученных методом ёмкостно-

связанное плазменно-усиленное химическое осаждение из газовой фазы CCP-PECVD.

– Получить композитные электроды на основе УНС, модифицированные оксидом вольфрама (WO_3), и изучить их электрокаталитическую активность в РВВ.

– Синтезировать покрытия тиомолибдата аммония ($(NH_4)_2Mo_3S_{13}$), закрепленного на азот-легированных УНС, и исследовать их каталитические свойства и долговечность.

Методы исследования. Морфология и микроструктура образцов исследовались методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), а топография поверхности и параметры шероховатости – методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Элементный состав материалов определялся методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС), а химический состав и электронные состояния элементов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS). Структурные и колебательные свойства изучались с помощью Рамановской спектроскопии, кристаллическая структура и фазовый состав методом рентгеновской дифракции (XRD), а работа выхода методом ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (UPS). Электрокаталитические свойства электродов в РВВ исследовались в стандартной трехэлектродной электрохимической ячейке методами линейной и циклической вольтамперометрии и электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС).

Положения, выносимые на защиту:

1. Тип подложки и время синтеза в процессе CCP-PECVD являются определяющими факторами формирования структуры и электрохимических свойств УНС: переход от диэлектрических к металлическим подложкам приводит к ускоренному росту и увеличению плотности наностен, а увеличение времени синтеза способствует снижению сопротивления переноса заряда (для Ti: от ~7789 Ом до ~2664 Ом), что обусловлено различиями в теплопроводности и поверхностной энергии подложек, влияющими на кинетику разложения газовой смеси и процессы нуклеации и роста УНС.
2. Сформированный электрод Ti/УНС/WO_3 демонстрирует высокую каталитическую активность в РВВ, где проводящая трёхмерная матрица УНС обеспечивает эффективный перенос заряда, а WO_3 формирует каталитически активные центры. При этом межфазный интерфейс УНС/WO_3 снижает сопротивление переноса заряда R_{ct} (от ~7839 Ом до ~702 Ом) и увеличивает электрохимически активную поверхность (в ~2,5 раза), что приводит к снижению перенапряжения до $\eta_{10} \approx 40{,}9$ мВ и ускорению кинетики РВВ (Tafel ≈ 76 мВ·дек$^{-1}$).
3. Электрод Ti/N-УНС/АТМ проявляет высокую активность в РВВ: перенапряжение составляет 45 мВ, наклон Тафеля – 82 мВ·дек$^{-1}$. Активность обусловлена синергетическим взаимодействием молекулярных Mo-S кластеров и проводящей матрицы N-УНС. В процессе РВВ $(NH_4)_2Mo_3S_{13}$ реконструируется в аморфный MoS_x с увеличением терминальных S^{2-} центров, обеспечивая оптимальную адсорбцию водорода и эффективный перенос заряда. После 20 ч

работы сохраняется 98% исходной активности.

Научная новизна работы

1. Впервые проведено комплексное исследование влияния типа подложки (диэлектрические и металлические) и времени синтеза в методе CCP-PECVD на формирование морфологии, степени графитизации и электрохимических свойств УНС.
2. Разработан и экспериментально обоснован новый композитный электрод Ti/УНС/WO_3, полученный методом комбинированного CCP-PECVD и магнетронного распыления, обеспечивающая увеличение электрохимически активной поверхности, снижение сопротивления переноса заряда и ускорение кинетики РВВ.
3. Впервые реализованы и исследованы покрытия $(NH_4)_2Mo_3S_{13}$ на основе азот-легированных УНС (Ti/УНС/АТМ), демонстрирующие повышенную активность и долговременную стабильность в РВВ.

Научно-практическая значимость работы

Результаты диссертационной работы имеют фундаментальную и прикладную значимость для материаловедения, нанотехнологий и водородной энергетики. Разработанные методы функционализации УНС с WO_3 и молекулярными кластерами АТМ позволяют получать эффективные электрокатализаторы для РВВ. Высокая электрокаталитическая активность и стабильность разработанных материалов в РВВ подтверждают их перспективность в качестве доступной альтернативы катализаторам на основе благородных металлов. Технологическая простота применённых методов синтеза обеспечивает возможность масштабирования производства таких электродов.

Достоверность и обоснованность полученных результатов подтверждаются экспериментальными данными, полученными в ходе выполнения диссертации. Дополнительно надежность результатов подтверждается публикациями в журналах международного уровня с высоким импакт-фактором.

Личный вклад автора.

Синтез и исследование свойств гибридных композитов на основе УНС выполнены автором самостоятельно. Постановка научных задач, анализ и обсуждение полученных экспериментальных данных проводились совместно с научными консультантами.

Апробация работы. Результаты, полученные в ходе выполнения диссертационной работы, были представлены и обсуждены на семинарах, а также на международной конференции 18th International Conference on Plasma-Nano Technology & Science (3-7 марта 2025 г., Chubu University, Япония).

Публикации. По материалам диссертации подготовлено и опубликовано 3 статьи в высокорейтинговых журналах Scopus и Web of Science (2-Q1 и 1-Q2) и 3 статьи в изданиях, рекомендованных КОКНВО.

Статьи с импакт-фактором входящих в международную научную базу данных Scopus и Thomson Reuters:

– **Zhumadilov B. Y.**, Zhumadilov R. Y., Nemkayeva R. R., Markhabayeva A. A.,

Bozheyev F., Ramazanov T. S., Yerlanuly Y., Gabdullin M. T. Influence of Substrate Type and Synthesis Time on Morphological and Structural Properties of Carbon Nanowalls // Advanced Physics Research. – 2025. – 4(12). – e00156.

– **Zhumadilov B. Y.**, Zhumadilov R. Y., Nemkayeva R. R., Markhabayeva A. A., Ramazanov T. S., Yerlanuly Y., Gabdullin M. T. WO_3-modified carbon nanowall electrodes for efficient hydrogen evolution reaction // International Journal of Hydrogen Energy. – 2026. – 223. – 154356.

– Zhumadilov R. Y., Markhabayeva A. A., **Zhumadilov B. Y.**, Nemkayeva R. R., Bozheyev F., Akhtanova G., Xu F., Yerlanuly Y., Gabdullin M. T. Ammonium thiomolybdate ($(NH_4)_2Mo_3S_{13}$) coatings on N-doped carbon nanowalls as optimal and durable electrocatalysts for hydrogen evolution // Chemical Engineering Journal Advances. – 2026. – 26. – 101163.

Статьи, опубликованные в изданиях, рекомендованных Комитетом по обеспечению качества в сфере науки и высшего образования Министерство науки и высшего образования Республики Казахстан (КОКСНВО МНВО РК):

– **Zhumadilov B. Y.,** Zhumadilov R. Y., Nemkayeva R. R., Markhabayeva A. A., Gabdullin M. T., Yerlanuly Y. Role of synthesis time in shaping the morphology and structure of carbon nanowalls // Recent Contributions to Physics. – 2025. – 94(3), – P. 80-86.

– Zhumadilov R. Y., **Zhumadilov B. Y.,** Nemkayeva R. R., Kondo H., Markhabayeva A. A, Yerlanuly Y., Gabdullin M. T., Hori. M. In-situ Raman analysis of carbon nanowalls during electrochemical measurement // Physical Sciences and Technology. – 2025. – 12(1-2), – P. 57-67.

– **Жумадилов Б. Е.** Влияние длительности синтеза на морфологию и структуру углеродных наностенок на поверхности углеродной бумаги // Recent Contributions to Physics. – 2026. – 96(1), – P. 39-47.

Связь диссертационной работы с научно-исследовательскими программами. Диссертационная работа выполнена в рамках научно-исследовательского проекта: BR28712419 (2025-2027 гг.) “Углеродные наностены: комплексное исследование синтеза, свойств и применения в современных электронных устройствах”.

Структура и объём диссертационной работы.

Диссертационная работа включает перечень условных обозначений и сокращений, введение, основную часть, состоящую из 4-х разделов, заключение и список литературы. Общий объём работы составляет 142 страниц, содержит 99 рисунка, 6 формул, 30 таблиц и 213 библиографических источников.

1. УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И УНС ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ГЕНЕРАЦИИ ВОДОРОДА: СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И МЕТОДЫ СИНТЕЗА

В последние десятилетия интерес к водородной энергетике значительно возрос в связи с глобальной необходимостью перехода на чистые и возобновляемые источники энергии [1]. Электрохимическая РВВ является одним из наиболее перспективных методов получения водорода высокой чистоты, обеспечивая экологичность процесса и возможность интеграции с возобновляемыми источниками энергии. Эффективность РВВ напрямую зависит от используемых электрокаталитических материалов, обладающих высокой активностью, стабильностью и доступностью [2].

Среди различных типов электрокатализаторов особое внимание привлекают углеродные материалы благодаря их высокой проводимости, развитой поверхности и возможности структурной модификации. В последние годы УНС стали объектом интенсивного исследования как перспективные электрокатализаторы [3].

Данная глава посвящена анализу современного состояния исследований в области водородной энергетики, электрокаталитических материалов и, в частности, УНС. Особое внимание уделено их синтезу, структурным особенностям и стратегиям модификации с целью повышения эффективности их применения при разработке электрокатализаторов для РВВ.

1.1. Водородная энергетика и электрохимическая генерация водорода

Усиление глобального энергетического кризиса в сочетании с ускоряющимися процессами изменения климата обусловливает необходимость разработки новых стратегий энергоснабжения, ориентированных на устойчивое развитие. Интенсивное использование ископаемых видов топлива приводят к значительному росту выбросов парниковых газов, прежде всего диоксида углерода (CO_2), который является основным фактором глобального потепления. Повышение средней глобальной температуры [4] усиливает гидрологический цикл, что способствует увеличению частоты и интенсивности экстремальных погодных явлений [5], оказывая негативное воздействие на жизнедеятельность человека [6] и функционирование природных экосистем [7].

Изменение климата представляет серьёзную угрозу для сельского хозяйства [8], водных ресурсов [9], здоровья населения [10], туристической отрасли и экономики в целом [11], что в совокупности подрывает продовольственную безопасность, устойчивость водоснабжения и социально-экономическое развитие. В ответ на данные вызовы международным сообществом было принято Парижское соглашение (2015 г.), направленное на сокращение выбросов парниковых газов и переход к возобновляемым и низкоуглеродным источникам энергии [12].

В этом контексте водородная энергетика рассматривается как одно из ключевых направлений развития устойчивых энергетических систем. Водород

обладает высокой удельной энергоёмкостью по массе, экологической чистотой и отсутствием вредных выбросов при использовании, что делает его привлекательным альтернативным энергоносителем по сравнению с традиционными ископаемыми источниками энергии. При сгорании водорода образуется исключительно водяной пар, а его универсальность позволяет использовать его в различных секторах, включая транспорт [13], промышленность [14], тепло- и электроэнергетику (рисунок 1.1) [15].

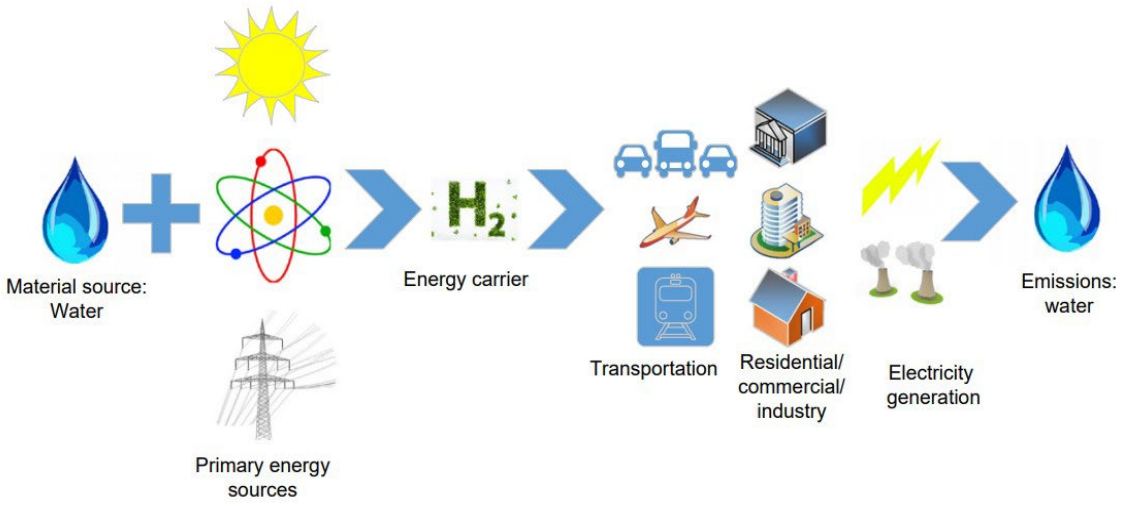


Рисунок 1.1 – Иллюстрация экологически чистой водородной энергетической системы [16]

В настоящее время разработан широкий спектр методов получения водорода, включая термохимические [17], электрохимические [18], фотохимические [19], биологические [20] и плазмохимические подходы [21]. Среди них электрохимический РВВ считается одним из наиболее перспективным и экологически безопасным методом. Ключевым процессом РВВ является катодная РВВ, эффективность которой в значительной степени определяется активностью и стабильностью электрокаталитических материалов.

Щелочная среда характеризуется низкой концентрацией протонов, что значительно замедляет кинетику РВВ по сравнению с кислой средой. В щелочных электролитах для генерации водорода необходимо дополнительно расщеплять молекулы воды на поверхности катализатора, что увеличивает энергетические затраты. Элементарные стадии РВВ в кислой и щелочной средах описываются следующими уравнениями.

В кислой среде:

$$H_3O^+ + e^- + M \rightarrow MH^* + H_2O \ (Вольмер) \quad (1)$$

$$2MH^* \rightarrow 2M + H_2 \ (Тафель) \quad (2)$$

$$MH^* + H_3O^+ + e^- \rightarrow M + H_2 + H_2O \ (Хейровский) \quad (3)$$

В кислых электролитах процесс выделения водорода протекает в два этапа:

гидратированные ионы водорода, присоединяя электроны, образуют реакционноспособные атомы водорода H*, адсорбированные на поверхности активного материала (M). Второй этап может происходить двумя путями в зависимости от равновесного соотношения между образованием и расходованием H*: если скорость образования H* выше скорости его расходования, на поверхности активного материала накапливается избыток H*, и два H* легко напрямую соединяются с образованием газообразного водорода – это процесс Тафеля (2). Другой путь – процесс Хейровского (3): когда скорость образования H* ниже скорости его расходования, один H* взаимодействует с протоном и электроном, образуя водород.

$$M + H_2O + e^- \rightarrow MH^* + OH^- \ (Вольмер) \quad (4)$$

$$MH^* + H_2O + e^- \rightarrow M + H_2 + OH^- \ (Хейровский) \quad (5)$$

В щелочной среде концентрация протонов резко снижена, поэтому стадия Вольмера протекает иначе: в процессе Вольмера вода и электроны взаимодействуют с образованием адсорбированных атомов водорода и гидроксид-ионов (4). Далее возможен процесс Хейровского, при котором адсорбированные атомы водорода взаимодействуют с молекулой воды и электроном с образованием водорода и гидроксид-ионов (5) [22–24].

Электрокатализаторы РВВ должны удовлетворять совокупности требований, обеспечивающих высокую эффективность и стабильность процесса. Прежде всего, ключевым критерием является высокая каталитическая активность, характеризуемая низким перенапряжением при заданной плотности тока и высокой плотностью тока обмена. Существенное значение имеет благоприятная кинетика реакции, отражаемая низким наклоном Тафеля, что свидетельствует о быстром протекании элементарных стадий. Не менее важными являются высокая электропроводность материала и развитая удельная поверхность, обеспечивающие эффективный перенос заряда и наличие большого числа активных центров. Электрокатализатор должен обладать высокой химической и электрохимической стабильностью в агрессивных средах. Дополнительно учитываются доступность, низкая стоимость и возможность масштабируемого синтеза, что особенно важно при разработке альтернатив благородным металлам.

1.2. Электрокаталитические материалы для РВВ

На сегодняшний день, несмотря на огромные усилия, прилагаемые для поиска более эффективных электрокатализаторов для производства водорода, материалы на основе благородных металлов остаются наиболее эффективными электрокатализаторами для РВВ. Например в работе [25], в качестве катализатора РВВ, были получены отдельные атомы и кластеры платины на матрице из нанолистов графена, легированного азотом (Pt/NGN) с использованием метода контролируемого атомно-слоевого осаждения. Для катализаторов Pt/NGN было достигнуто более низкое значение наклона Тафеля

– 29 мВ дек$^{-1}$ в 0,5 М H_2SO_4. Li и др. [26] синтезировали платиновые нанопроволоки, модифицированные одиночными атомами никеля (SANi-PtNWs), путём частичного деаллоирования нанопроволок сплава PtNi. Оценка методом линейной развертки потенциала (LSV), проведенная в насыщенном 1 М растворе KOH показала, что SANi-PtNWs обладают наименьшим значением наклона Тафеля 60,3 мВ·дек$^{-1}$ по сравнению с чистым PtNWs (78,1 мВ·дек$^{-1}$) и с Pt/C (133,4 мВ·дек$^{-1}$).

Mahmood и соавт. [27] сообщили о синтезе катализатора Ru/C_2N, в котором наночастицы рутения равномерно распределены на азотсодержащей перфорированной двумерной матрице C_2N. Электрохимические испытания, проведённые в 0,5 М H_2SO_4, показали, что данный материал демонстрирует высокую активность в РВВ. Для достижения плотности тока 10 мА·см$^{-2}$ электрод Ru/C_2N характеризуется перенапряжением порядка 22 мВ, что сопоставимо с показателями коммерческого катализатора Pt/C (≈16 мВ). Комбинирование рутения с переходными металлами рассматривается как эффективный подход к повышению активности катализаторов РВВ. В частности, были получены нанолистовые структуры RuCu, которые после нанесения на углеродную сажу и термической обработки демонстрируют высокую электрокаталитическую активность в кислых и щелочных средах [28]. Наилучшие характеристики показал образец, отожжённый при 250 °C, для которого перенапряжение при плотности тока 10 мА·см$^{-1}$ составило 20 и 40 мВ в 1,0 М и 0,1 М KOH соответственно, а также 19 и 27 мВ в 0,5 М и 0,05 М H_2SO_4 соответственно.

В работе [29] было показано, что катализаторы Ni/Ni_2P-Ru с наностержневой морфологией типа «стручков» обладают высокой активностью в РВВ. Электрохимические исследования свидетельствуют о том, что данный материал эффективно функционирует как в кислых, так и в щелочных электролитах. Для достижения плотности тока 10 мА·см$^{-2}$ катализатор характеризуется перенапряжениями 51 мВ в 0,5 М H_2SO_4 и 41 мВ в 1,0 М KOH, а также малыми значениями наклона Тафеля, составляющими 35 и 41 мВ·дек$^{-1}$ соответственно. В литературе сообщается о разработке тройных иридиевых сплавов с вольфрамом и переходными металлами (Ir-M-W, где M = Co, Fe и Ni), полученных коллоидным методом и представляющих собой однородные твёрдые растворы с равномерным распределением компонентов [30]. Показано, что данные материалы демонстрируют повышенную каталитическую и массовую активность в РВВ. Наиболее высокие показатели были достигнуты для сплава Ir-Co-W, характеризующегося минимальным перенапряжением порядка 35,8 мВ при плотности тока 10 мА·см$^{-2}$ в 0,5 М H_2SO_4.

Сообщается, что электрокаталитические свойства иридия в РВВ можно существенно улучшить за счёт поддержки ультрамелких наночастиц Ir на азот-допированных графеновых листах (Ir/NG) [31]. Легирование графена азотом создаёт активные центры, а осаждение наночастиц Ir обеспечивает высокую плотность каталитически активных сайтов и улучшенную проводимость. В результате электрод Ir/NG демонстрирует высокую активность, достигая плотности тока 10 мА·см$^{-2}$ при низком перенапряжении всего 27,8 мВ.

Несмотря на активные исследования в области разработки эффективных

электрокатализаторов для генерации водорода, материалы на основе переходных металлов и их оксидов привлекают значительное внимание как доступная альтернатива благородным металлам в РВВ. Например в работе [32], представлено получение и архитектурное проектирование трёхмерных самонесущих микрорешёток, интегрирующих высокоактивные переходные металлы и их оксиды, с использованием метода стереолитографии для эффективного электрокаталитического расщепления воды в щелочной среде. Трёхмерные микрорешётки, состоящие из оксида меди и меди на углеродной подложке ($Cu/CuO_x/C$), продемонстрировали высокую электрокаталитическую активность, перенапряжение 145 мВ при плотности тока 10 мА·см$^{-2}$ и тафелевский наклон 134 мВ·дек$^{-1}$.

Huang и соавт. [33] предложили простую стратегию самоограниченной локальной конверсии для получения монослойного MoS_2 толщиной в несколько нанометров, равномерно распределённого и вертикально ориентированного на трёхмерных пористых углеродных структурах. Установлено, что ключевым фактором формирования ультрамалых монослоёв MoS_2 является предварительное образование хорошо диспергированных наноточек MoO_3 размером 1-2 нм, выступающих в качестве ограниченного источника прекурсора. Сформированные структуры демонстрируют высокую электрокаталитическую активность в РВВ, характеризуясь низким перенапряжением 126 мВ в 0,5 М H_2SO_4 при плотности тока 10 мА·см$^{-2}$ и малым наклоном Тафеля 67 мВ·дек$^{-1}$. Qiucheng и др. [34] предложили новую стратегию получения класса сильно связанных гибридных катализаторов на основе нанолистов MoS_2 и макропористого углерода с инженерно сформированными ненасыщенными серными краевыми центрами, направленную на усиление катализа РВВ за счёт контроля разложения прекурсора и последующих процессов содирования/десодирования. Полученный электрокатализатор демонстрирует высокую и стабильную каталитическую активность в РВВ, характеризуясь низкими значениями перенапряжения – 136 мВ в 0,5 М H_2SO_4 и 155 мВ в 1 М KOH при плотности тока 10 мА·см$^{-2}$.

В работе [35] исследовано влияние допирования переходными металлами (Ni, Fe, Co) на двумерные нанослои MoS_2 в РВВ. Для синтеза допированных переходными металлами нанослоёв MoS_2 был использован простой и экономически эффективный гидротермальный метод. В частности, Ni-MoS_2 продемонстрировал более высокую активность в РВВ с перенапряжением -0,302 В в 0,5 М H_2SO_4 относительно RHE при достижении плотности тока 10 мА·см$^{-2}$ по сравнению с другими допированными материалами (Co-MoS_2 и Fe-MoS_2). В исследовании [36] предложен подход поверхностно-ограниченного легирования бором фосфида кобальта в форме нанопроволочных массивов B-CoP, реализованный посредством контролируемой окислительно-восстановительной реакции. Полученная структура демонстрирует высокую каталитическую активность в РВВ, характеризуясь перенапряжением 112 мВ в 0,5 М H_2SO_4 при плотности тока 100 мА·см$^{-2}$. Zhang и др. [37] впервые разработали подход к получению самонесущих наностержней NiO посредством инженерии кислородных вакансий, реализованный через простую стратегию катионного

обмена. Показано, что концентрация кислородных вакансий на поверхности наностержней NiO может быть точно регулирована за счёт изменения температуры процесса катионного обмена. Полученные модифицированные наностержни NiO демонстрируют высокую электрокаталитическую активность в щелочной среде, характеризуясь низким перенапряжением около 110 мВ в 1 М KOH при плотности тока 10 мА·см$^{-2}$.

Наностержни оксида вольфрама, допированные никелем (Ni-WO_x), были получены с использованием простого двухстадийного метода и продемонстрировали высокую эффективность в РВВ в 1 М KOH [38]. Установлено, что введение никеля существенно повышает электрокаталитическую активность WO_x в РВВ. Полученный электрод Ni-WO_x/NF характеризуется низким перенапряжением 40,51 мВ при плотности тока 10 мА·см$^{-2}$, а также высокой долговременной стабильностью.

Таким образом, анализ современных литературных данных показывает, что электрокатализаторы на основе благородных металлов по-прежнему являются одними из наиболее эффективных материалов для РВВ. Однако, несмотря на их высокую электрокаталитическую активность, широкое промышленное применение таких катализаторов существенно ограничено высокой стоимостью и ограниченностью природных ресурсов благородных металлов. В этой связи в последние годы активно развиваются исследования, направленные на разработку альтернативных недорогих и устойчивых электрокаталитических материалов, а также на снижение содержания благородных металлов за счёт создания наноструктурированных и гибридных систем на основе углеродных и переходных металлов, способных обеспечивать сопоставимую или более высокую активность в РВВ.

1.3. Углеродные наноструктуры в электрокатализе

В последние годы установлено, что углеродсодержащие наноматериалы способны демонстрировать высокую электрокаталитическую активность в РВВ. Углублённые исследования природы активных центров и особенностей наноструктурирования углеродных материалов существенно стимулировали развитие новых классов электрокатализаторов, не содержащих благородных металлов. К настоящему времени углеродные электрокатализаторы без благородных металлов достигли значительных показателей активности в РВВ [39–41]. Однако в кислых электролитах их электрокаталитическая эффективность по-прежнему существенно уступает традиционным металлическим катализаторам и остаётся неконкурентоспособной по сравнению с системами на основе благородных металлов. Вместе с тем углеродонасыщенные электрокатализаторы являются перспективными модельными объектами для изучения собственной активности поверхностных активных центров, а также для углублённого понимания процессов массопереноса на границе раздела жидкий электролит – твёрдая поверхность катализатора [42]. В этом контексте детальное исследование данных классов материалов рассматривается как важное направление, способствующее развитию эффективных электрокатализаторов для водородной энергетики.

Углеродные наноматериалы, включая графен [43–45], углеродные нанотрубки (УНТ) [46–48], углеродные нановолокна (УНВ) [49–51]и углеродные наностены (УНС) [3, 52, 53]продемонстрировали высокий потенциал для каталитических применений. Это обусловлено их широкой распространённостью и экономической эффективностью, а также высокой электропроводностью, химической стабильностью, возможностью регулирования физико-химических свойств и эффективным переносом заряда [54].

В качестве электрокатализаторов РВВ были подробно исследованы различные однокомпонентные системы на основе неблагородных металлов, таких как Co, Ni и Fe [55–57]. Вместе с тем многокомпонентные электрокаталитические системы для РВВ демонстрируют ряд существенных преимуществ, включая повышенную электропроводность, высокую плотность активных центров и наличие выраженного синергетического эффекта между двумя и более компонентами в составе гетероструктур [58]. С учётом указанных особенностей в последние годы было разработано большое количество гетероструктур на основе азот-допированного графена (NG), модифицированного металлическими компонентами (NG/металл), перспективных для применения в РВВ.

Например, Jiao и соавт. разработали многокомпонентную гетероструктуру на основе NG для РВВ [59]. В данной работе была успешно синтезирована и исследована для РВВ гетероструктура на основе Co/Zn (Co/Zn/NG). Результаты электрокаталитических исследований показали, что образец Co/Zn/NG, подвергнутый термообработке при 850 °C, демонстрирует существенно повышенную активность в РВВ, выражающуюся в снижении перенапряжения при плотности тока 10 мА·см$^{-2}$ (η_{10} = 34 мВ) и уменьшении наклона Тафеля (36 мВ·дек$^{-1}$) по сравнению с чистым NG, Co_3O_4/ZnO/NG и коммерческим катализатором Pt/C. Повышенная каталитическая активность была обусловлена ускоренной кинетикой реакции и низким импедансом гетероструктуры Co/Zn/NG.

Другим примечательным исследованием является работа Wang и соавт., в которой гибридные наночастицы Ni_2P/FeP были интегрированы в нанолисты NG и исследованы в качестве многофункциональных электродных материалов для РВВ [60]. В РВВ разработанный гибридный гетероструктурный катализатор продемонстрировал существенно повышенную электрокаталитическую активность, характеризующуюся низкими начальными потенциалами (-110 и -144 мВ), а также низкими значениями перенапряжения (-250 и -240 мВ при плотности тока 10 мА·см$^{-2}$) в щелочном и кислых электролитах соответственно. Ещё одна значимая гетероструктура фосфидов переходных металлов была разработана Suryawanshi и соавт., в которой наночастицы Ni_2P нулевой размерности (0D) были инкапсулированы в двумерные нанолисты графена, легированного азотом и серой (NSG). Полученный образец Ni_2P/NSG был исследован в РВВ, при этом в щелочном электролите 1 М KOH была зафиксирована повышенная активность электрода [61]. В сравнительном анализе в качестве электродных материалов использовались катализаторы Ni_2P/NG,

Ni_2P/SG, Ni_2P, NG, Ni_2P/G, а также коммерческий катализатор Pt/C. Результаты линейной вольтамперометрии (LSV) показали, что перенапряжение, необходимое для достижения плотности тока 10 мА·см$^{-2}$ для катализатора Ni_2P/NSG, составляет 110 мВ, что ниже по сравнению с большинством исследованных систем, за исключением Pt/C. Повышенная эффективность РВВ была обусловлена выраженным синергетическим эффектом между дефектной структурой NSG и наночастицами Ni_2P.

За последние десятилетия активное развитие типичных sp^2-гибридизованных углеродных материалов, таких как УНТ, обладающих малой плотностью, высокой эффективной удельной поверхностью и превосходной электрической проводимостью, привлекло значительное внимание к их применению в области электрокатализа [62, 63].

Так, группа Wu [64] сообщила о разработке иерархически разветвлённой архитектуры наночастиц Ni, инкапсулированных в азот-допированные УНТ/наностержни (Ni/N-УНТ/NRs), демонстрирующей перенапряжение 134 мВ при плотности тока 10 мА·см$^{-2}$ в РВВ. В работе [65] была реализована инкапсуляция наночастиц металлических сплавов и оксидов на основе Co в азот-допированные УНТ с использованием двухстадийной термической обработки смеси. Синтезированный катализатор CoNiFe/MnO/УНТ продемонстрировал выдающуюся электрокаталитическую активность в РВВ и с перенапряжениями 122 мВ при плотности тока 10 мА·см$^{-2}$, а также высокую стабильность и долговечность при длительных испытаниях в щелочной среде. Высокая каталитическая эффективность CoNiFe/MnO/УНТ обусловлена высокой плотностью активных центров, индуцированных металлическими сплавами и оксидными наночастицами, развитой электропроводящей сетью N-УНТ.

Недавно был предложен новый подход, основанный на процессе испарительной кристаллизации с последующей фосфидизацией, для синтеза фосфидов на основе кобальта [66]. Путём варьирования количества источника фосфора было исследовано влияние степени фосфидизации на морфологию, фазовый состав и электрокаталитические характеристики материалов в РВВ. Экспериментальные результаты показали, что с увеличением содержания фосфора морфология и состав продуктов претерпевают существенные изменения, а электрокаталитическая активность в РВВ сначала возрастает, а затем снижается. Иными словами, как недостаточная, так и избыточная фосфидизация не обеспечивают оптимальных характеристик РВВ. Среди исследованных образцов катализатор CoP/УНТ продемонстрировал наилучшие показатели РВВ, характеризуясь низким перенапряжением 109 мВ при плотности тока 10 мА·см$^{-2}$ и малым наклоном Тафеля 63 мВ·дек$^{-1}$. Высокая каталитическая активность образца CoP/УНТ обусловлена увеличенной электрохимически активной поверхностью и оптимальным положением энергетических уровней.

Перспективный электрокатализатор на основе фосфида железа Fe_2P, инкапсулированного в УНТ и декорированного равномерно распределёнными наноточками Fe_3C (Fe_2P/Fe_3C/УНТ), был получен с использованием оригинальной газо-твёрдотельной методики синтеза по принципу «изнутри-

наружу» [67]. При использовании в качестве катодного катализатора для электролиза воды катализатор Fe_2P/Fe_3C/УНТ демонстрирует ультранизкое перенапряжение 83 мВ при плотности тока 10 мА·см$^{-2}$, малый наклон Тафеля 53 мВ·дек$^{-1}$, а также высокую долговременную стабильность в щелочном электролите в течение более 200 часов.

УНВ являются представителями семейства углеродных наноматериалов и на сегодняшний день привлекают не меньший исследовательский интерес, чем системы на основе УНТ и графена. Их специфические структурные характеристики определяют перспективность использования в электрокаталитических процессах [68].

Li и соавт. инкапсулировали наночастицы Ni_3Fe в N-УНТ, закреплённые на УНВ, методом электроформования с последующей пиролизой, получив катализатор Ni_3Fe/N-УНТ/УНВ [69]. Высокая дисперсия наночастиц Ni_3Fe в составе катализатора существенно увеличивает количество активных центров, что приводит к повышению электрокаталитической активности в РВВ. УНВ обеспечивают высокую электропроводность и структурную стабильность системы, способствуя эффективному переносу электронов и надёжной фиксации наночастиц Ni_3Fe, предотвращая их агрегацию и вымывание, что, в свою очередь, обеспечивает долговременную стабильность катализатора. В частности, в электролите 1 М KOH при скорости развертки потенциала 1 мВ·с$^{-1}$ катализатор Ni_3Fe/N-УНТ/УНВ демонстрировал перенапряжение всего 72 мВ при плотности тока 10 мА·см$^{-2}$ и сохранял стабильность в течение 40 000 с.

Был разработан новый электрокатализатор для РВВ, состоящий из пористых УНВ, декорированных наночастицами кобальт-фосфида, легированного железом (Fe-CoP/P-УНВ), с использованием простой трёхступенчатой методики: электроформование, карбонизация и фосфидизация [70]. После карбонизации электроформованных нановолокон металлические прекурсоры превращались в металлический сплав и оксид металла, а за счёт разложения полимерных прекурсоров образовывались обширные мезопоры. В процессе фосфидизации металлические компоненты дополнительно преобразовывались в Fe-допированные наночастицы CoP в присутствии PH_3 при сохранении пористой структуры УНВ. В результате полученный электрокатализатор продемонстрировал высокую электрокаталитическую активность в РВВ с перенапряжением 151 мВ при плотности тока 10 мА·см$^{-2}$. Синтезированные катализаторы также показали выдающуюся устойчивость и стабильность при проведении долговременных тестов.

Высокоактивные электроды также были получены путём осаждения азот-допированных УНВ на окисленную углеродную ткань [71]. Были синтезированы различные типы N-УНВ, отличающиеся структурной организацией, концентрацией азотного допанта и содержанием дефектов. Их электрокаталитическая активность в составе гибридных электродов на основе окисленной и неокисленной углеродной ткани была исследована в РВВ. Показано, что образец N-УНВ с наибольшей степенью азотного легирования (6,7 ат.%) и преобладанием хорошо упорядоченной структуры, демонстрирует наивысшую электрокаталитическую активность в РВВ. Для данного электрода

зафиксированы перенапряжения 410 мВ при плотности тока 10 мА·см$^{-2}$.

Таким образом, анализ литературных данных показывает, что углеродные наноматериалы представляют собой важный и активно развивающийся класс электрокаталитических материалов для РВВ. Использование графена, УНТ и УНВ, в том числе в составе гибридных и гетероструктурных систем с неблагородными металлами и их соединениями, позволяет существенно повысить каталитическую активность РВВ за счёт увеличения плотности активных центров, улучшения переноса заряда и реализации синергетических эффектов между компонентами. При этом ключевую роль играют дефектная структура углеродной матрицы, гетероатомное легирование и морфология наноматериала, определяющие кинетику электрохимических процессов и устойчивость катализаторов.

Несмотря на достигнутый прогресс, для большинства углеродных электрокатализаторов без благородных металлов сохраняются ограничения, связанные с недостаточной активностью, особенно в кислых электролитах, а также с неполным пониманием природы активных центров и механизмов массопереноса на границе раздела электрод-электролит. Это указывает на необходимость дальнейшего поиска новых архитектур углеродных материалов, обладающих высокой удельной поверхностью, развитой системой открытых активных граней и эффективными путями транспорта электронов и реагентов.

В данном контексте особый интерес представляют УНС, характеризующиеся вертикально ориентированной структурой, высокой плотностью краевых дефектов и открытой пористой морфологией. Указанные особенности делают УНС перспективной электрокаталитической платформой как для проявления собственной каталитической активности, так и для создания гибридных систем с функциональными неуглеродными компонентами. Поэтому в следующем разделе диссертационной работы будет подробно рассмотрено современное состояние исследований, методы синтеза, структурные особенности и электрокаталитические свойства УНС в РВВ.

1.4. Современное состояние исследований УНС в РВВ

УНС представляют собой интересный 3D-наноматериал, сформированный вертикально ориентированными графеновыми листами [72]. Благодаря своей уникальной структуре и морфологии УНС обладают богатыми физическими и химическими свойствами, включая стабильность, химическую инертность, электрическую проводимость и высокое отношение площади поверхности к массе [73]. Благодаря таким привлекательным характеристикам УНС активно применяются в электронике, накопителях энергии, биомедицине, энергетике и машиностроении [74–78]. Кроме того, следует отметить, что в настоящее время УНС активно исследуются как электродные материалы для электрохимического РВВ.

Одним из ключевых преимуществ УНС является их универсальный синтез, который может быть реализован на широком спектре подложек, включая диэлектрики, проводники и полупроводники, без использования катализатора [79]. Наиболее распространённый метод получения УНС – плазменно-усиленное

химическое осаждение из газовой фазы (plasma-enhanced chemical vapor deposition, PECVD). В условиях плазмы углеродсодержащий газ (как правило, метан CH_4 или ацетилен C_2H_2) частично атомизируется и ионизируется, в результате чего образующиеся активные радикалы конденсируются на поверхности подложки. При ограниченном диапазоне экспериментальных параметров углерод осаждается на поверхности подложки в форме наностен, представляющих собой многослойные графеновые листы. Общепринятый механизм роста УНС схематически представлен на рисунке 1.2 [80].

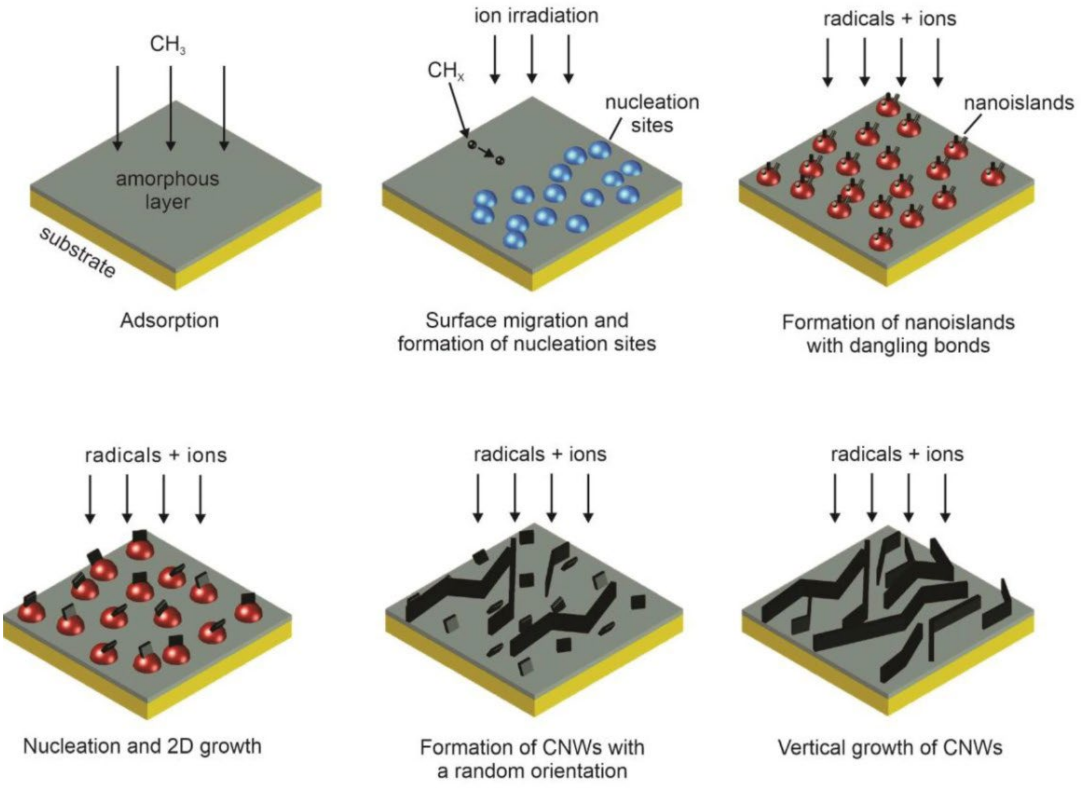


Рисунок 1.2 – Схематическое представление механизма роста УНС, предложенного Хирамацу [80]

Рост УНС начинается с адсорбции радикалов CH_3 на поверхности подложки, что приводит к формированию тонкого аморфного углеродного слоя. В условиях плазмы ионная бомбардировка поверхности способствует возникновению дефектов и ненасыщенных связей, которые выступают в качестве центров зародышеобразования. В дальнейшем углеродные частицы мигрируют по поверхности подложки, формируя наноостровки, обогащённые ненасыщенными связями. На этих активных участках происходит зародышеобразование малых графеновых нанолистов с последующим преимущественно двумерным ростом. По мере развития процесса формируются нанографеновые листы со случайной ориентацией относительно поверхности подложки. Присоединение реакционноспособных углеродных частиц преимущественно к краевым атомам графеновых листов приводит к их дальнейшему росту, при этом нанолисты, ориентированные почти вертикально

по отношению к поверхности подложки, растут быстрее. Такие вертикально ориентированные структуры экранируют низкорасположенные графеновые листы от потока активных частиц (эффект затенения), в результате чего их рост подавляется и формируется характерная архитектура вертикально ориентированных УНС.

Группой исследователей [53] был предложен эффективный метод получения композитов Mo_2C/графен путём иммерсионной обработки графеновых наностен (GNWs), осаждённых на графитовый войлок, в растворе $MoCl_5$, диспергированном в изопропаноле. Роль GNWs в описанных процессах является ключевой. Во-первых, они обеспечивают наличие большого количества дефектных участков на краевых областях, что способствует эффективному связыванию молекул металлического прекурсора. Во-вторых, в ходе термического отжига GNWs выступают источником углеродных частиц, которые мигрируют и взаимодействуют с переходным металлом, обеспечивая его карбонизацию. Таким образом, GNWs одновременно выполняют функции углеродного прекурсора и проводящей подложки.

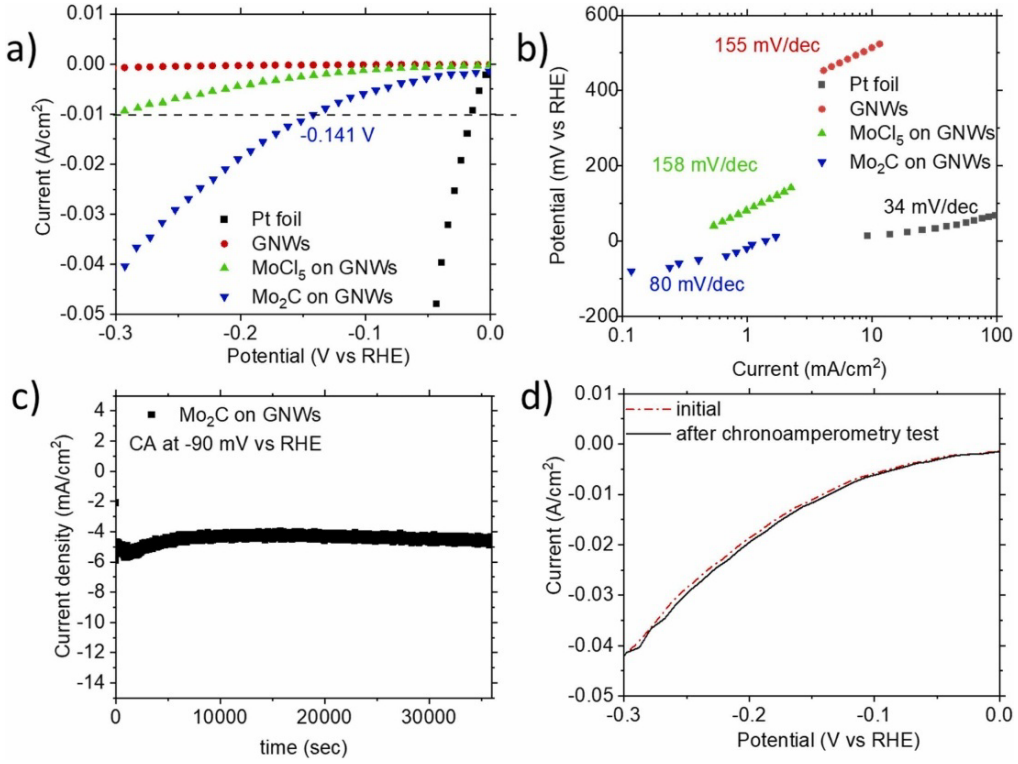


Рисунок 1.3 – (a) LSV-кривые для GNWs (красная кривая), $MoCl_5$ на GNWs (зелёная кривая), Mo_2C на GNWs (синяя кривая) и платиновой фольги (чёрная кривая). (b) Наклоны Тафеля для тех же материалов, обозначенные соответствующими цветами. (c) Хроноамперометрическое испытание электрода Mo_2C на GNWs в течение 10 ч. (d) Сравнение LSV-кривых электрода Mo_2C на GNWs до и после хроноамперометрического испытания [53]

Электрохимические исследования показали, что полученные гибридные материалы являются высокоэффективными электрокатализаторами РВВ в

кислых электролитах. При использовании в качестве катода они обеспечивают достижение плотности тока 10 мА·см$^{-2}$ при перенапряжении – 141 мВ и демонстрируют высокую стабильность в течение многочасовых испытаний (рисунок 1.3), что делает их перспективными для практических применений.

В работе [3] представлен новый подход к синтезу гибридных двумерных слоистых материалов с акцентом на карбиды переходных металлов в форме MXенов, полученных на основе MAX-фаз Mo_3AlC_2 и Ti_3AlC_2, с использованием метода химического осаждения из газовой фазы (CVD). Путём интеграции MXен-нанолистов на основе молибдена и титана с GNWs были синтезированы нанокомпозиты GNWs/MXene, которые продемонстрировали существенно повышенную электрокаталитическую активность в PBB.

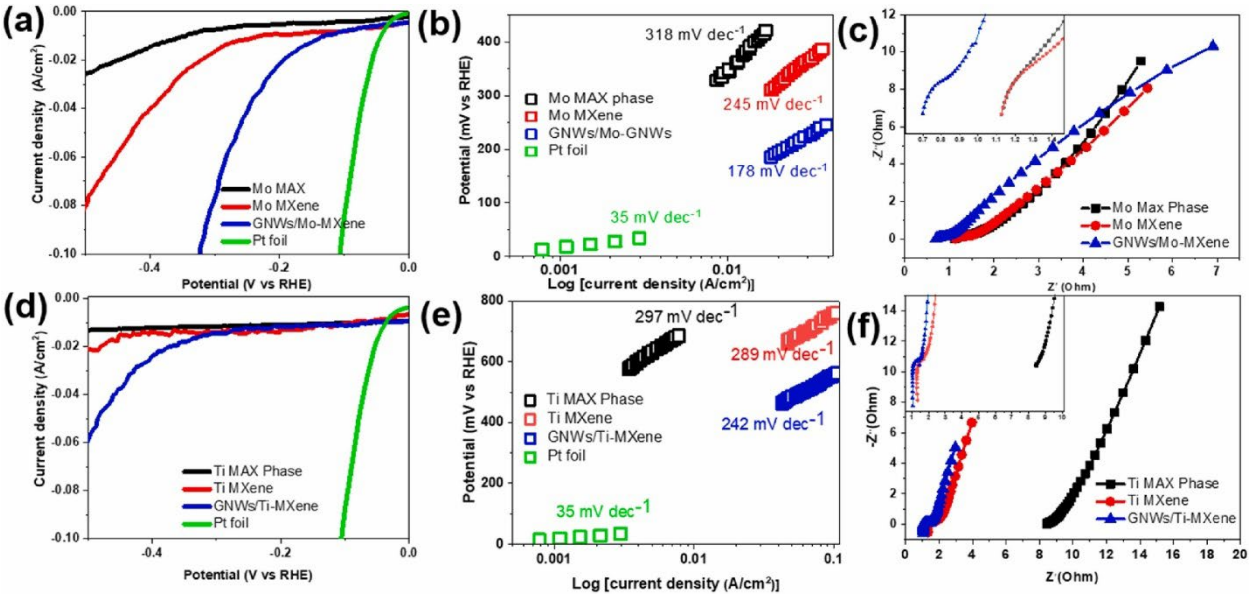


Рисунок 1.4 – (a, d) LSV-кривые для исходной Mo-MAX-фазы, Mo-MXene, композита GNWs/Mo-MXene, а также исходной Ti-MAX-фазы, Ti-MXene и композита GNWs/Ti-MXene соответственно, включая платиновую фольгу в качестве эталонного электрода. (b, e) Соответствующие наклоны Тафеля, полученные на основе LSV-кривых. (c, f) Кривые электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС), характеризующие состояние электродов [3]

Сформированная гибридная архитектура способствует увеличению доступной для реакции удельной поверхности и улучшению транспортных свойств заряда, что является критически важным для оптимизации кинетики PBB. По сравнению с индивидуальными компонентами нанокомпозиты GNWs/MXene демонстрируют существенно улучшенную кинетику PBB, характеризующуюся сниженным перенапряжением и ускоренными скоростями реакции, что приводит к значительному увеличению эффективности генерации водорода. Композит GNWs/Mo3C_2T_x-MXene показал наименьшее перенапряжение 132 мВ при плотности тока 10 мА см$^{-2}$ (рисунок 1.4), существенно превосходя исходные MAX-фазы и отдельные MXene-компоненты. Наклон Тафеля для GNWs/$Mo_3C_2T_x$-MXene составил 178 мВ дек$^{-1}$, по сравнению

с 245 мВ дек$^{-1}$ для Mo-MXene, что указывает на улучшение кинетики реакции. Композит GNWs/$Ti_3C_2T_x$-MXene продемонстрировал перенапряжение 359 мВ и наклон Тафеля 242 мВ дек$^{-1}$. Кроме того, анализ по диаграммам Найквиста показал низкое сопротивление переносу заряда (Rct) для обоих композитов, что коррелирует с улучшенной проводимостью электронов.

В исследовании [52] было получено соединение карбида/оксида вольфрама, осаждённые на трёхмерную подложку вертикально ориентированных графеновых наностен (VGNW), с использованием методов химического осаждения из газовой фазы, магнетронного распыления и последующего термического отжига. Структурная и химическая характеризация показала, что в процессе высокотемпературного отжига происходит частичная карбонизация и окисление вольфрамовой плёнки, осаждённой на VGNWs, вследствие миграции атомов углерода и кислорода из VGNWs в вольфрам.

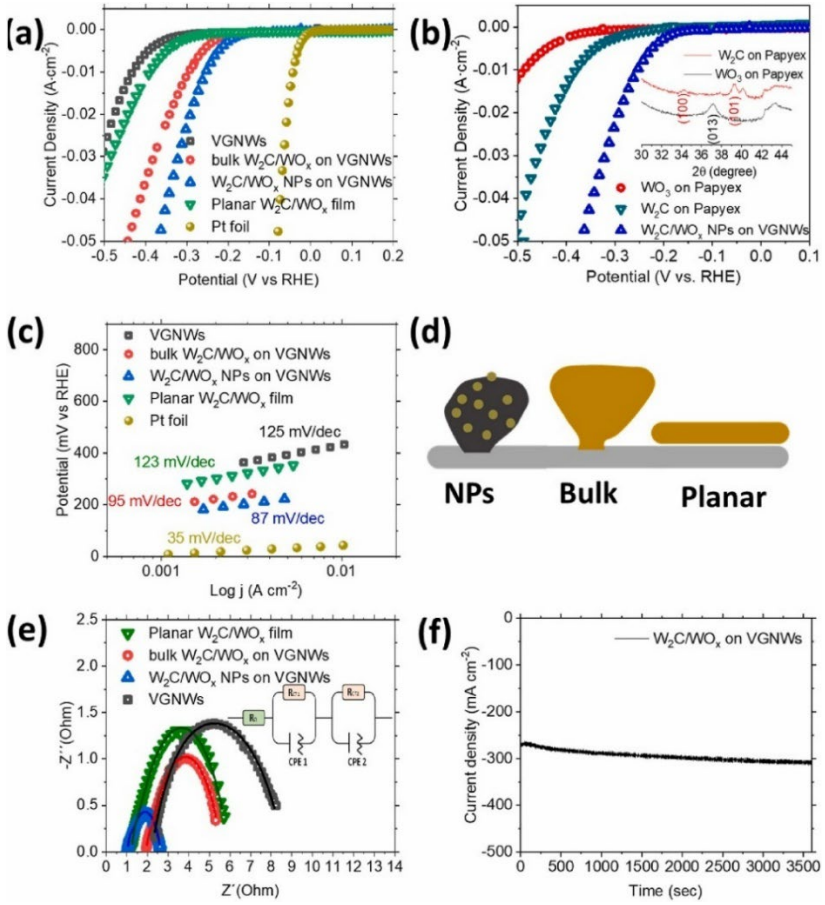


Рисунок 1.5 – (a) LSV-кривые. (b) LSV-кривые для наночастиц W_2C/WO_x на VGNWs, чистого W_2C на подложке Papyex и чистого WO_3 на подложке Papyex. (c) Наклоны Тафеля. (d) Схематические изображения описанных выше наноструктур, приведённые для наглядности. (e) Диаграммы Найквиста. (f) Хроноамперометрическое измерение для композита наночастиц W_2C/WO_x на VGNWs [52]

Электрохимическая характеристика показала, что наночастицы W_2C/WO_x, сформированные на VGNWs, являются наиболее эффективными структурами

для электрокатализа РВВ, поскольку они обеспечивают высокую плотность активных центров, характеризуются наименьшими значениями перенапряжения, а также минимальными значениями наклона Тафеля и Rct по сравнению с массивными структурами W_2C/WO_x и планарными плёнками W_2C/WO_x. Для данных наноструктур зафиксировано перенапряжение -252 мВ при плотности тока 10 мА·см$^{-2}$ и наклон Тафеля 87 мВ·дек$^{-1}$ (рисунок 1.5). Кроме того, наночастицы W_2C/WO_x демонстрируют высокую стабильность и увеличение каталитической активности в ходе хроноамперометрических испытаний.

Zhai и соавт., успешно синтезировали безсвязочные пористые гетероструктуры Mo_2C-Mo_2N, сформированные на УНС/алмаз (Mo_2C-Mo_2N/УНС/D) методом простого пропитывания раствором молибдата аммония с последующим отжигом в присутствии меламина [81]. В данной самонесущей электрокаталитической системе УНС/D, обладающие высокой электрической проводимостью, открытой доступной поверхностью и большой удельной площадью, выступают в роли шаблона для осаждения Mo_2C-Mo_2N, эффективно увеличивая электрохимически активную площадь поверхности, существенно облегчая перенос электронов в ходе РВВ.

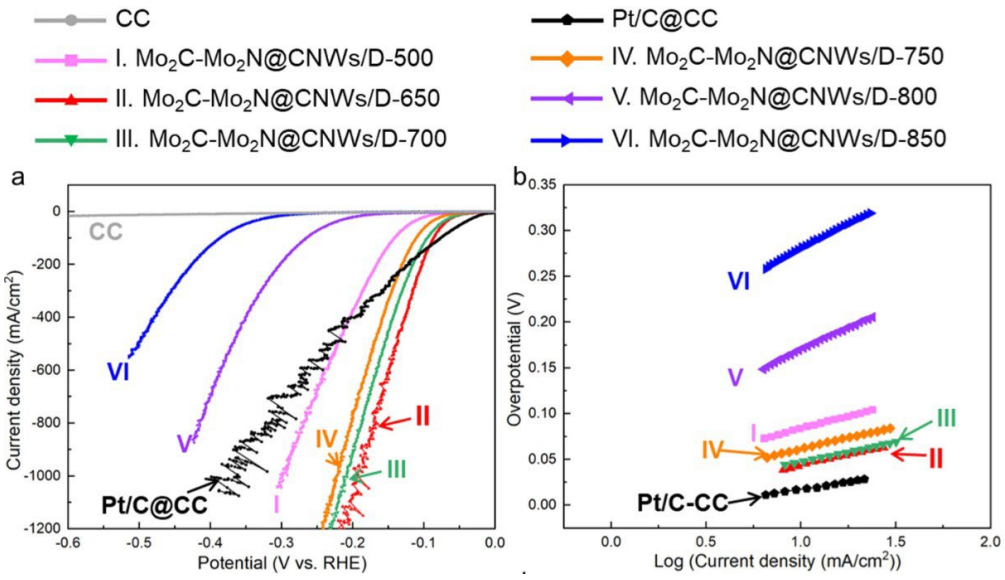


Рисунок 1.6 – Электрокаталитические характеристики РВВ для Mo_2C-Mo_2N/УНС/D в 1 М KOH. (a) Поляризационные кривые и соответствующие (b) графики Тафеля [81]

В результате сочетания эффективного токосъёмника и усиленной собственной активности катализатора, для Mo_2C-Mo_2N/УНС/D в 1 М растворе KOH были достигнуты существенно более низкие значения перенапряжения 42,8 мВ при плотности тока 10 мА·см$^{-2}$, а также 137,8 и 194,4 мВ при высоких плотностях тока 500 и 1000 мА·см$^{-2}$ соответственно (рисунок 1.6).

Таким образом, анализ современного состояния исследований УНС показывает, что УНС являются высокоперспективной трёхмерной углеродной платформой для электрокатализа РВВ. Их уникальная вертикально

ориентированная архитектура, высокая удельная поверхность, развитая система краевых дефектов и отличная электрическая проводимость создают благоприятные условия для интенсификации электрохимических процессов.

Особенно значимым является использование УНС в качестве функциональной подложки для формирования гибридных электрокаталитических систем на основе карбидов, нитридов, фосфидов и МХенов переходных металлов. В таких композитах УНС не только обеспечивают эффективный перенос заряда и механическую стабильность, но и активно участвуют в формировании каталитически активных фаз, выступая источником углерода и центров зародышеобразования.

Рассмотренные литературные данные убедительно демонстрируют, что гибридизация УНС с соединениями переходных и оксид металлов приводит к существенному снижению перенапряжения, улучшению кинетики РВВ и повышению долговременной стабильности электродов в кислых и щелочных электролитах.

1.5. Методы синтеза УНС

Учитывая высокую перспективность УНС в качестве электродных материалов и функциональных подложек для гибридных электрокатализаторов РВВ, особое значение приобретает выбор и оптимизация методов их синтеза. Морфология, толщина стенок, плотность дефектов, ориентация нанолистов и степень их адгезии к подложке в значительной степени определяются условиями получения УНС, что, в свою очередь, напрямую влияет на их физико-химические и электрохимические свойства. В связи с этим данный раздел посвящён анализу современных методов синтеза УНС, их технологических особенностей и возможностей управления структурными параметрами материала.

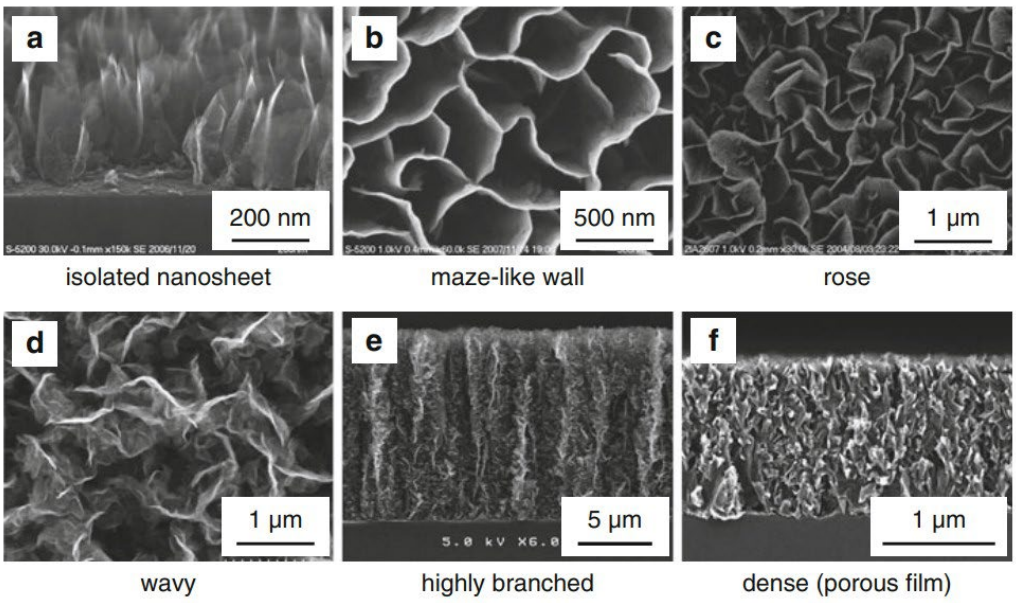


Рисунок 1.7 – Характерные морфологии УНС [82]

На рисунках 1.7a-f представлены СЭМ-изображения (СЭМ – сканирующая электронная микроскопия) УНС с различной морфологией. Показано, что морфология и структура плёнок УНС существенно определяются составом газовой смеси, давлением, температурой синтеза, а также типом плазмы, применяемой в процессе роста. В зависимости от условий осаждения формируются изолированные наностены, вертикально ориентированные наностены с лабиринтоподобной архитектурой, сильно разветвлённые структуры и пористые углеродные плёнки [82].

В целом методы получения УНС во многом схожи с технологиями синтеза алмазных плёнок и УНТ и основаны на процессах CVD. В качестве источников углерода, как правило, используются смеси углеводородных газов с водородом или инертными газами, наиболее часто – метан (CH_4) и водород (H_2). Существенную роль в формировании вертикально ориентированных наноструктур играет наличие атомарного водорода, необходимого для селективного травления аморфного углерода и стабилизации графеновых краёв.

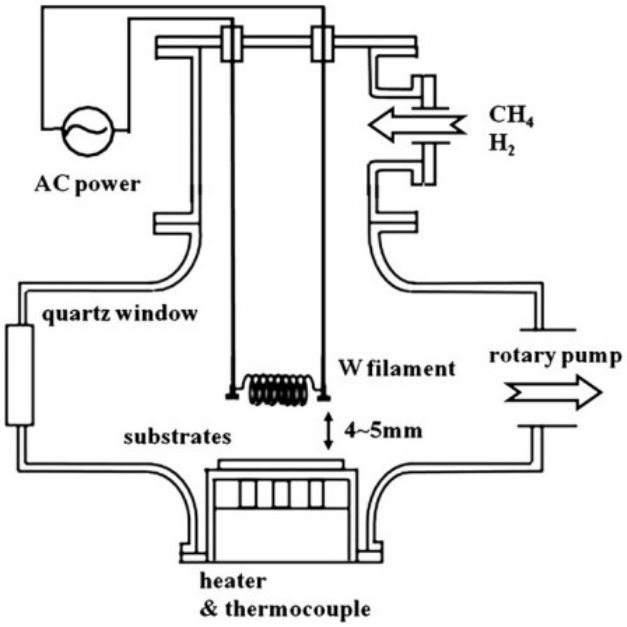


Рисунок 1.8 – Схематическое изображение установки HWCVD для синтеза УНС [83]

Основные подходы к получению УНС включают осаждение с нагретой нитью (hot wire CVD, HWCVD) и PECVD. В методе HWCVD синтез УНС осуществляется за счёт нагрева металлической нити до 1400-2200 °C, через которую пропускается смесь инертного и углеродсодержащего газа. Подложка дополнительно нагревается до 500-700 °C [83, 84]. Этот метод обеспечивает формирование УНС без использования катализаторов, однако требует высоких энергозатрат. Метод PECVD, являющийся наиболее распространённым для получения УНС, основан на частичной атомизации и ионизации углеродсодержащего газа в плазменной среде. Полученные активные радикалы конденсируются на поверхности подложки, формируя вертикально

ориентированные графеновые листы. Для активации плазмы применяются различные подходы: микроволновая плазма (MW-PECVD) [85–87], плазма с постоянным током (DC-PECVD) [88, 89], высокочастотная ёмкостно связанная плазма (RF-PECVD, CCP-PECVD) [90, 91], индуктивно связанная плазма (ICP-PECVD) [92, 93], методы с инжекцией радикалов (RI-PECVD) [94, 95], плазма электронного циклотронного резонанса (ECR-PECVD) [96]и др.

Например, в работе [83] синтезировали УНС методом HWCVD (рисунок 1.8). В качестве источника углерода использовался метан (CH_4) при давлении от 200 до 500 Па. Температура подложки составляла 450-500 °C, температура нити 1950-2050 °C, время синтеза 1 час. В качестве подложек применялись нержавеющая сталь (SUS304), кристаллический кремний (c-Si) и кварц. Перед началом синтеза УНС подложки обрабатывались водородными радикалами с использованием HWCVD. Условия обработки водородными радикалами: температура нити 1750 °C, температура поверхности подложки 500 °C, давление водорода 133 Па, время обработки 30 мин.

Морфология образцов показала формирование вертикально ориентированных стенок на поверхности подложки (рисунок 1.9a). Рамановская спектроскопия выявила пики G, D и D′, отражающие кристалличность графита и наличие структурных дефектов (рисунок 1.9b). Отношение интенсивностей I_G/I_D показало, что с увеличением этого параметра ширина и высота стенок возрастает, а содержание аморфного углерода и краевых дефектов уменьшается.

Рост УНС зависел от времени синтеза: первые стенки формировались после 30 минут, далее высота и ширина стенок увеличивалась пропорционально времени. Также было установлено, что плотность радикалов водорода и температура поверхности подложки являются критически важными параметрами для оптимального роста УНС.

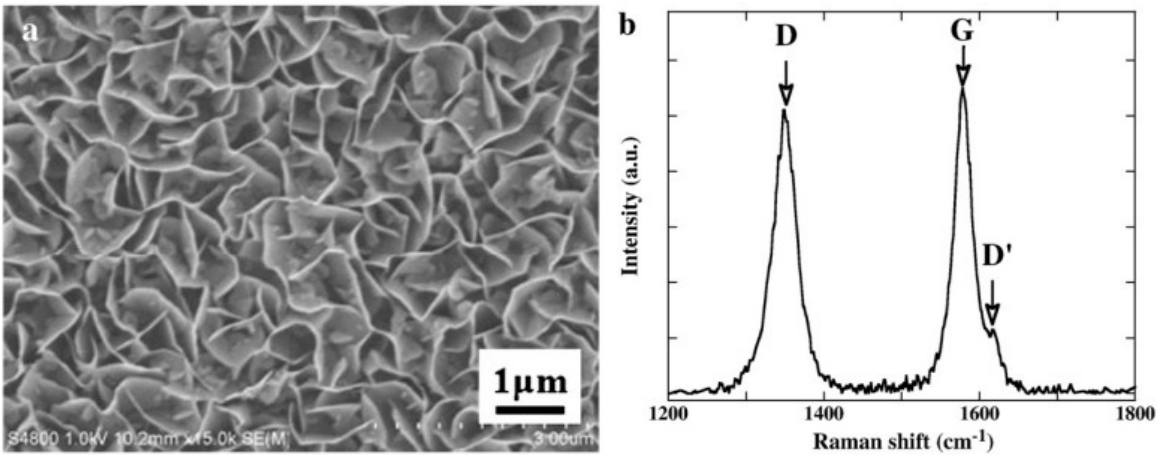


Рисунок 1.9 – (a) СЭМ изображение и (b) Рамановский спектр образца УНС [83]

Синтез УНС и их гибридов с УНВ был выполнен методом микроволнового плазменного CVD (MW-PECVD) (рисунок 1.10) [87]. В качестве подложек использовались металлические проволоки Kovar (54 % Fe, 29 % Ni, 17 % Co) диаметром 1 мм и длиной 5 мм. Перед осаждением проводилась обработка

водородной плазмой в течение 10 минут, после чего в камеру подавались смеси газов: 25 SCCM N_2 и 20 SCCM C_2H_2, и проводилась осаждения в течение 45 минут. Для образца А на подложку было подано отрицательное смещение -100 В, тогда как для образца В подложка находилась в нейтральном состоянии, и внешнее напряжение к ней не применялось.

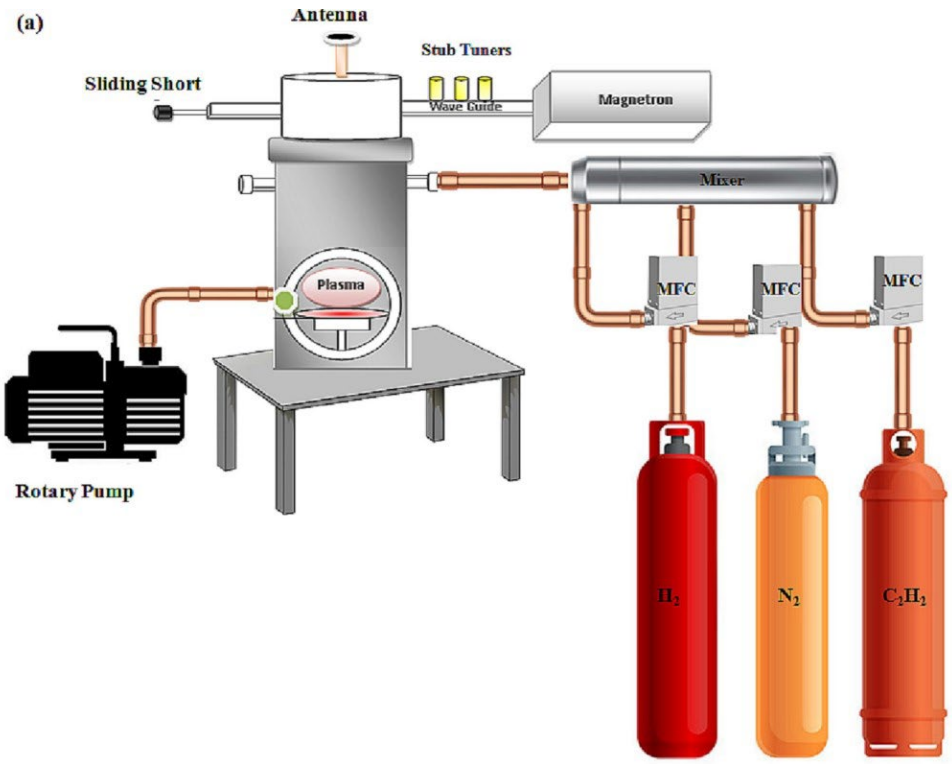


Рисунок 1.10 – Схема системы MW-PECVD [87]

Результаты СЭМ показали, что при приложении электрического смещения наблюдался рост гибридной структуры УНС-УНВ с вертикальной ориентацией наностен и формированием трубчатых нановолокон из краев графеновых листов (рисунок 1.11а).

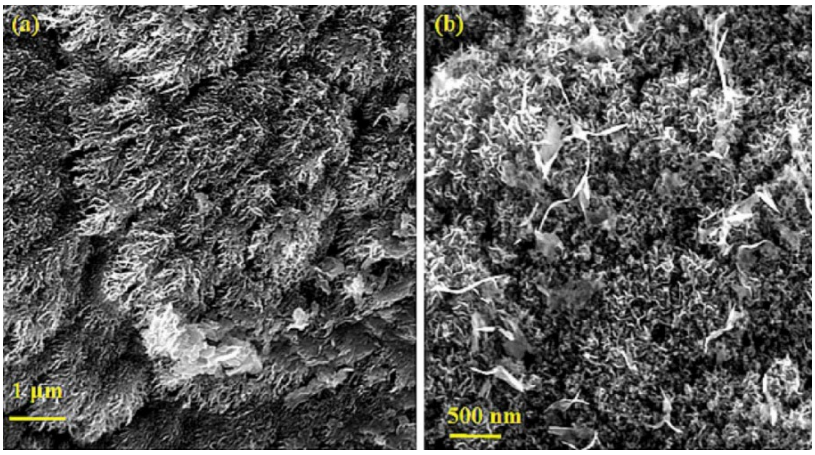


Рисунок 1.11 – СЭМ изображение (a) образца А (УНС-УНВ), (b) образца В (УНС) [87]

В отсутствие смещения (рисунок 1.11b) формировались преимущественно чистые УНС с более равномерным распределением по поверхности. HRTEM-изображения (HRTEM – высокорасрешающая просвечивающая электронная микроскопия) подтвердили наличие графитических слоев в обоих образцах, а также выявили дефекты и трубчатые структуры в образце А.

Рамановская спектроскопия выявила характерные D и G полосы для обоих образцов (рисунок 1.12). Образец А показал более широкие FWHM (FWHM – полная ширина на половине максимума) и высокое соотношение I_D/I_G (~1.32 против 0.75 для образца В), что свидетельствует о более высокой степени дефектов в гибридной структуре.

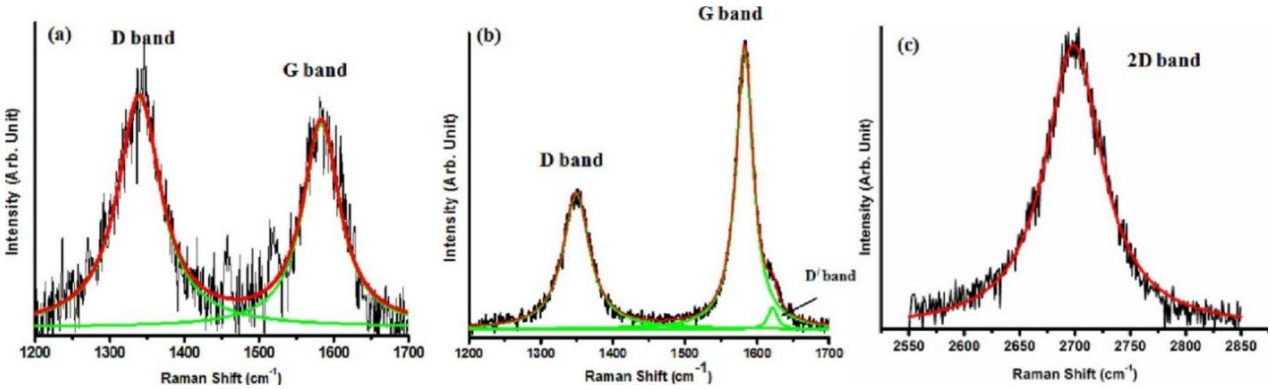


Рисунок 1.12 – Рамановские спектры: (a) образца А, показывающие наличие полос D и G, (b) образца В, показывающие наличие полос D, G и D`, (c) полоса 2D, наблюдаемая только у образца В [87]

Измерения полевой эмиссии показали, что образец А демонстрирует более стабильную и повторяемую эмиссию при напряжении ~3.75 кВ в течение 180 минут, тогда как эмиссия образца В резко снижалась в течение первых 45 минут. Максимальные токи для образцов А и В достигали ~0.16 мА и ~0.13 мА при ~4 кВ соответственно. После испытаний полевой эмиссии СЭМ и энергодисперсионная спектроскопия (ЭДС) анализ показали, что структура и содержание углерода в образце А практически не изменились, в то время как в образце В значительная часть УНС разрушилась

Thi и соав. исследовали влияние металлических промежуточных слоёв (Ni и Ti) на рост, морфологию, оптические и электрические свойства УНС, синтезированных методом MW-PECVD [97]. В качестве подложек использовались стеклянные пластины, на которые предварительно методом RF-магнетронного распыления осаждались никелевые и титановые межслои различной толщины (время осаждения 5, 10 и 30 мин). Рост УНС осуществлялся в атмосфере CH_4/H_2 при температуре подложки 500 °C и микроволновой мощности 1200 Вт. Морфология и структура полученных образцов анализировались с помощью СЭМ, электрические свойства – методом Холла, а оптическая прозрачность с использованием UV-Vis спектроскопии.

Отмечается, что при прямом росте УНС на стекле наблюдается слабая адгезия и наличие зазора между плёнкой и подложкой. Введение металлических

межслоёв существенно улучшает адгезию УНС и способствует формированию более однородной и плотной вертикально ориентированной структуры с характерной лабиринтоподобной морфологией (рисунок 1.13). Установлено, что УНС, выращенные на Ni-подслое, обладают большей плотностью и высотой по сравнению с образцами на Ti-подслое, что связывается с более высокой теплопроводностью и электропроводностью никеля, а также с окислением титана на воздухе.

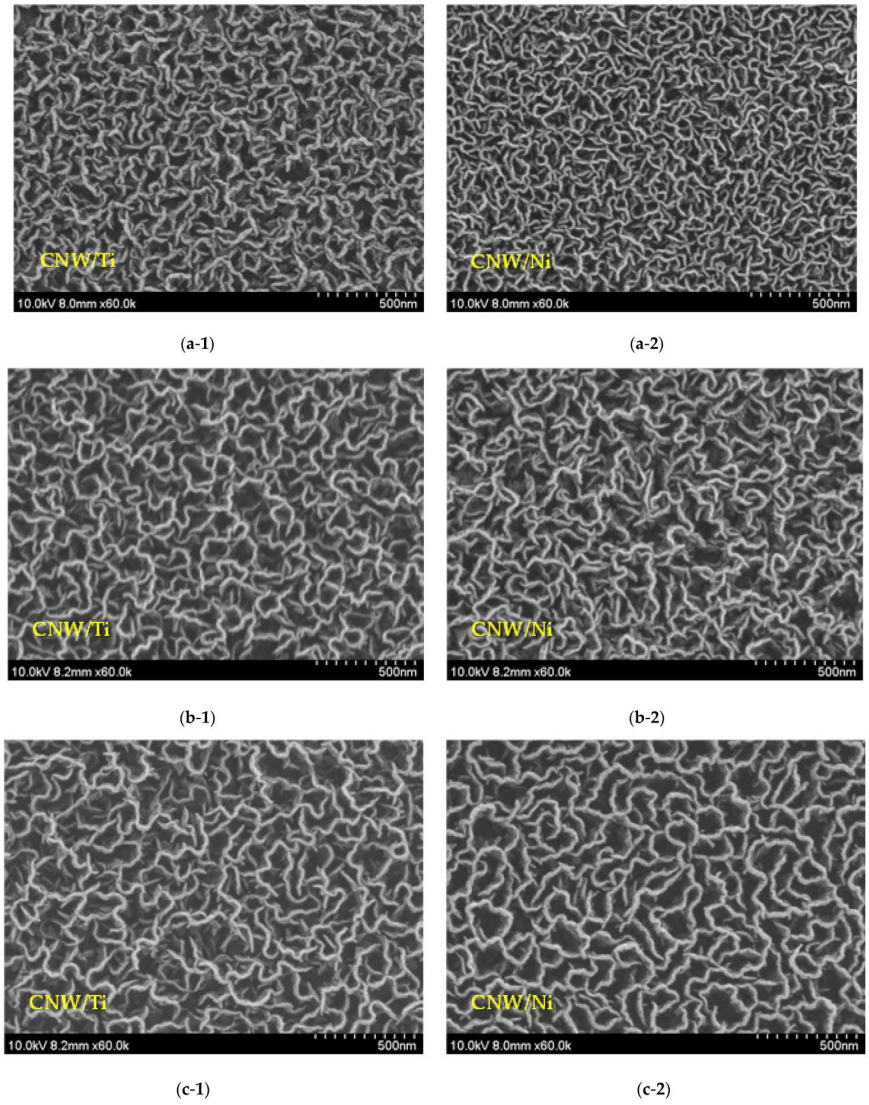


Рисунок 1.13 – СЭМ изображения поверхности выращенных УНС в зависимости от различных промежуточных слоев и времени осаждения: (a-1, a-2): 5 минут; (b-1, b-2): 10 минут; (c-1, c-2): 30 минут [97]

Установлено, что увеличение толщины металлического межслоя приводит к росту высоты и плотности УНС независимо от типа металла. Однако данное увеличение сопровождается снижением оптической прозрачности УНС в видимом диапазоне спектра, что особенно заметно для структур, выращенных на никелевых подслоях. Снижение прозрачности связывают с увеличением эффективной толщины углеродного слоя и усилением поглощения и рассеяния

света плотной сетью наностен.

С точки зрения электрических характеристик, применение металлических межслоёв приводит к значительному снижению удельного сопротивления УНС по сравнению с образцами, выращенными без промежуточных слоёв. При этом никелевые подслои обеспечивают более высокую электропроводность УНС, чем титановые, что согласуется с различиями в физических свойствах этих металлов и их взаимодействии с углеродной фазой.

В работе [88] показано, что УНС могут быть успешно синтезированы на металлических и полупроводниковых подложках, таких как медь и кремний, с использованием каталитических слоёв на основе переходных металлов. В частности, в качестве каталитического прекурсора применялась смесь ферроцена и нитрата никеля, нанесённая на подложку методом дип-коутинга, что обеспечивает простоту и воспроизводимость процесса. На рисунке 1.14 показано схематическое изображение экспериментальной установки DC-PECVD.

Процесс синтеза осуществлялся в вакуумной камере DC-PECVD при температуре порядка 750 °C с использованием ацетилена в качестве источника углерода, при давлении 5 мбар. Инициация плазмы происходила при приложении высокого постоянного напряжения, что обеспечивало направленный поток ионизированных углеродсодержащих частиц к поверхности подложки. Давление и время осаждения подбирались таким образом, чтобы способствовать формированию тонких двумерных углеродных структур, а не массивных трёхмерных углеродных образований. Морфологические исследования показали, что при таких условиях формируются равномерно распределённые, квазивертикально ориентированные УНС с характерной толщиной порядка 6-15 нм (рисунок 1.14). Отмечено, что тип подложки оказывает влияние на толщину и плотность наностенок, что указывает на важную роль взаимодействия «подложка-катализатор» в процессе роста.

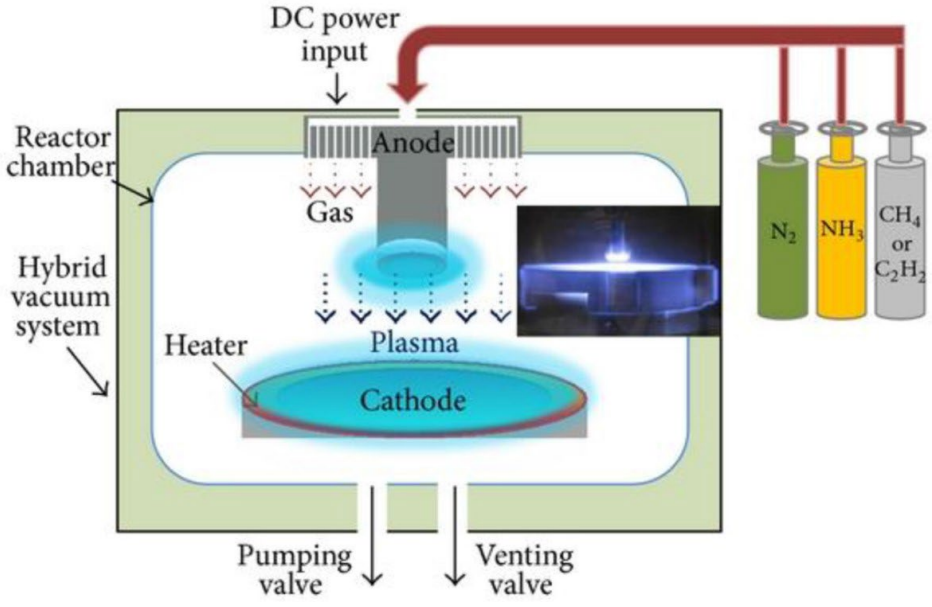


Рисунок 1.14 – Схема установки DC-PECVD [98]

Механизм формирования УНС в условиях DC-PECVD носит анизотропный характер и определяется совокупностью факторов, включая направленный поток активных углеродных частиц в плазме, анизотропию каталитических наночастиц и наличие локального электрического поля в приповерхностной области. Согласно предложенным моделям, рост УНС начинается с образования тонкого углеродного слоя, ориентированного параллельно подложке, после чего вследствие напряжений на границах зёрен и действия плазменного электрического поля происходит изгиб и последующий вертикальный рост углеродных листов.

Дополнительную роль в формировании высокоориентированных наностенок играет присутствие ионизированного водорода в плазме, который избирательно травит аморфный углерод и подавляет образование вторичных зародышей. Это способствует росту тонких, протяжённых и слабо дефектных углеродных стенок, ориентированных преимущественно перпендикулярно поверхности подложки (рисунок 1.15).

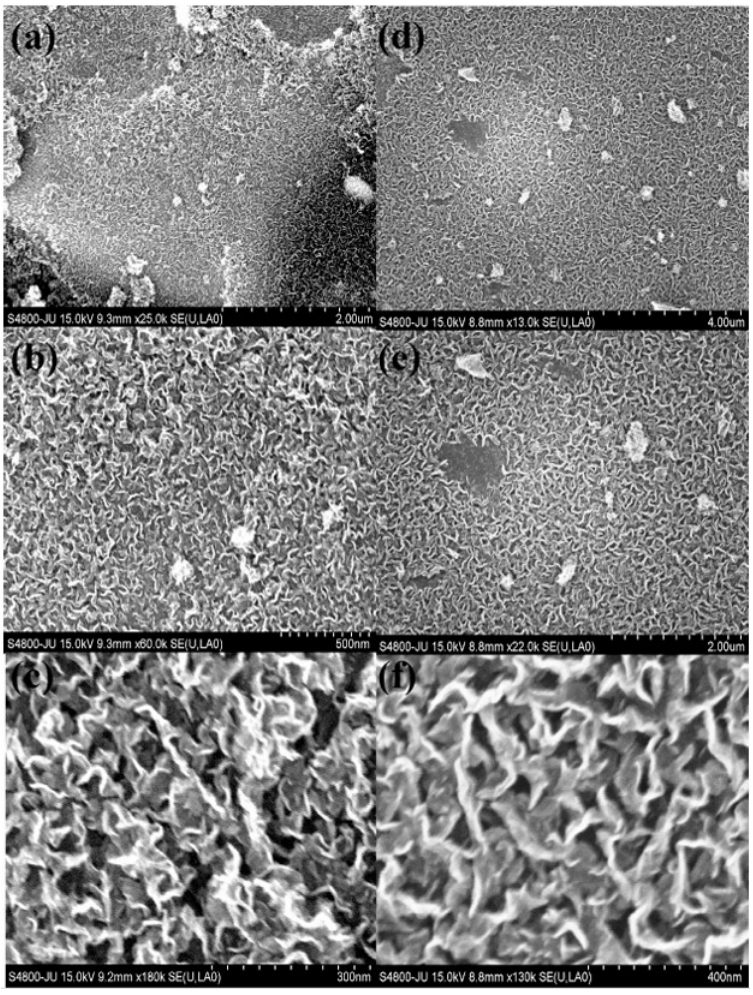


Рисунок 1.15 – СЭМ изображения УНС, осаждённых на (a-c) медной подложке и (d-f) кремниевой подложке [88]

DC-PECVD был использован для последовательного синтеза микрокристаллической алмазной плёнки на кремниевой подложке и

последующего роста УНС непосредственно на алмазной плёнке без нарушения вакуума [89]. Алмазная плёнка осаждалась в водород-метановой плазме DC-PECVD при температуре 800-900 °C на кремнии, предварительно засеянном алмазными наночастицами. После одного часа роста алмаза параметры плазмы изменялись (увеличение расхода CH_4 и снижение разрядного тока), что обеспечивало рост графеновых наностенок при 700-800 °C без разрыва вакуума.

Морфология и структура исследовались методами СЭМ, HRTEM, Рамановской спектроскопии. Морфологические исследования с использованием СЭМ показали, что УНС формируют разветвлённую, высокопористую трёхмерную сеть с преимущественно вертикальной ориентацией относительно поверхности алмазной плёнки (рисунок 1.16).

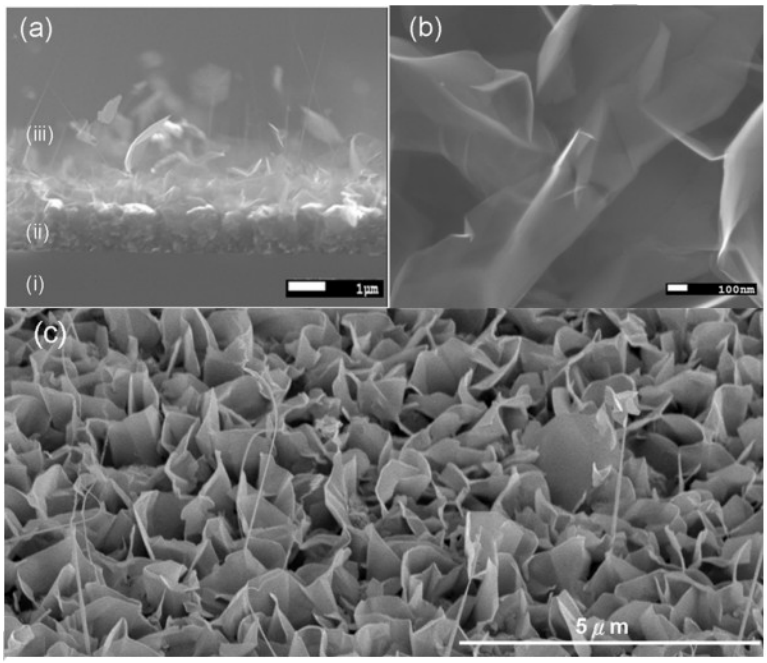


Рисунок 1.16 – (a) Поперечное СЭМ изображение, демонстрирующее: (i) кремниевую подложку, (ii) микрокристаллическую алмазную плёнку, и (iii) графеновые наностенки; (b) СЭМ изображение поверхности и (c) СЭМ изображение полученное при наклоне образца на 52° УНС, выращенных на алмазной плёнке [89]

Рамановская спектроскопия в видимом и ультрафиолетовом диапазонах подтвердила высокую степень графитизации УНС при наличии дефектной структуры. Наблюдались выраженные D, G и симметричные 2D полосы, характерные для УНС с размером доменов порядка 30-40 нм (рисунок 1.17). Электрохимические свойства гетероструктур УНС/алмаз исследовались методом циклической вольтамперометрии. Показано, что такие электроды обладают низким фоновым током, широким электрохимическим потенциальным окном и высокой устойчивостью к многократным циклам окислительно-восстановительных процессов. По сравнению с УНС, выращенными непосредственно на кремнии или диоксиде кремния, структуры УНС/алмаз

демонстрируют значительно лучшую электрохимическую долговечность и стабильность, что связано с химической инертностью алмазной подложки и отсутствием электрохимически активного аморфного углерода на интерфейсе.

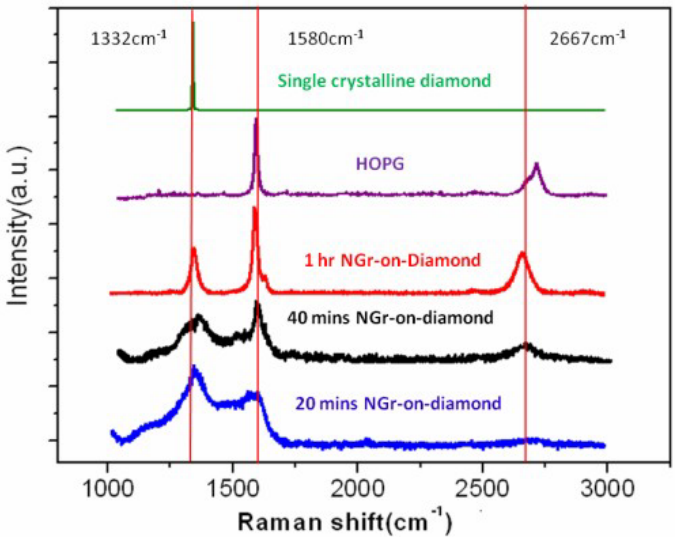


Рисунок 1.17 – Рамановские спектры (λ = 633 нм) УНС, выращенных на алмазной плёнке при различных временах роста, в сравнении с Рамановскими спектрами высокоориентированного пиролитического графита и монокристаллического алмаза [89]

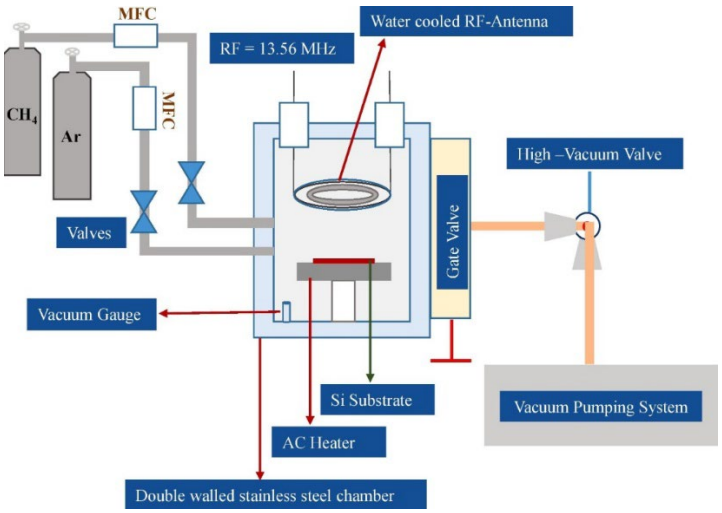


Рисунок 1.18 – Схема экспериментальной установки RF-PECVD [99]

УНС были синтезированы методом RF-PECVD [99]. Синтез проводился в газовой смеси метана и водорода (CH_4/H_2) при общем давлении порядка 1-5 Торр. Мощность плазменного разряда составляла 300-600 Вт, температура подложки поддерживалась в диапазоне 500-700 °C. В качестве подложек использовались кремниевые пластины без применения металлических катализаторов. Пять различных образцов были синтезированы на подложке Si (100) при поэтапном увеличении времени осаждения 15, 30, 60, 120 и 240 мин

соответственно. На рисунке 1.18 показано схема экспериментальной установки.

СЭМ изображения показали формирование плотного массива вертикально ориентированных УНС, равномерно распределённых по поверхности подложки. Установлено, что увеличение времени осаждения приводит к росту высоты наностенок от десятков до нескольких сотен нанометров, а также к увеличению их плотности и степени разветвлённости (рисунок 1.19). По данным АСМ установлено увеличение среднеквадратичной шероховатости поверхности с ростом времени осаждения, что связано с формированием трёхмерной наностеночной архитектуры углеродного слоя.

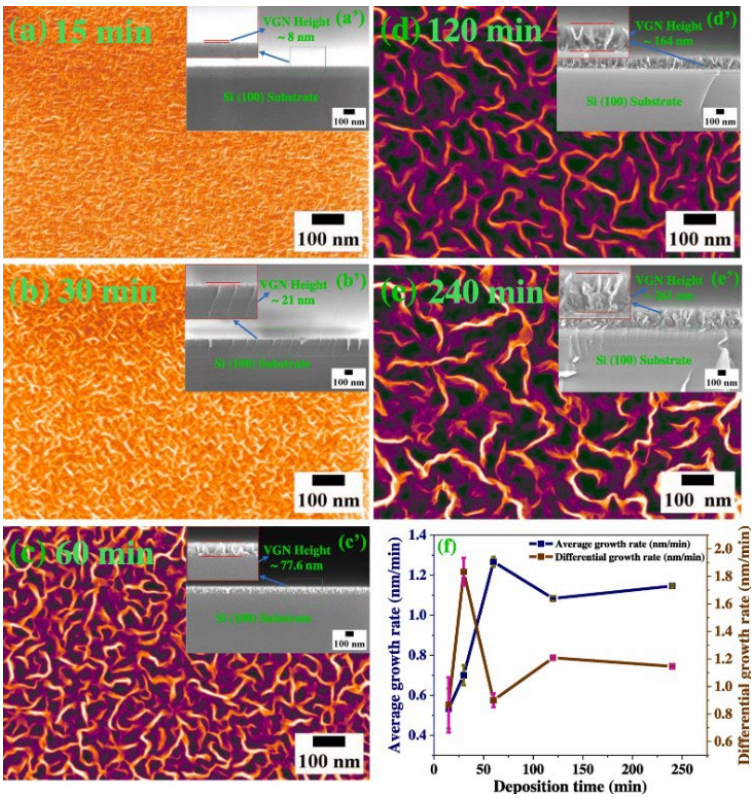


Рисунок 1.19 – СЭМ изображения поверхности плёнок УНС, полученных при различном времени осаждения: (a) 15, (b) 30, (c) 60, (d) 120 и (e) 240 мин. (f) Зависимость средней и дифференциальной вертикальной скорости роста УНС от времени осаждения [99]

В Раман спектрах наблюдались характерные для графеноподобных материалов пики D, G и 2D (рисунок 1.20). Повышенное отношение интенсивностей I_D/I_G свидетельствовало о высокой концентрации дефектов и развитой системе открытых краёв, типичных для УНС. С увеличением времени синтеза отмечалось изменение формы и интенсивности 2D-пика, указывающее на эволюцию структуры графеновых слоёв.

Han и соав. синтезировали УНС на углеродной ткани методом RF-PECVD [100]. Синтез проводился при температуре 750 °C в газовой смеси метана с водородом (CH_4/H_2, 33 % H_2) при давлении 60 Па, мощности плазмы 200 Вт и времени осаждения 30 мин. Полученные УНС подвергались последующей

химической обработке концентрированной азотной кислотой при 120 °C в течение 45-75 мин, что обеспечивало введение азот и кислородсодержащих функциональных групп. Оптимальным режимом была признана обработка в течение 60 мин.

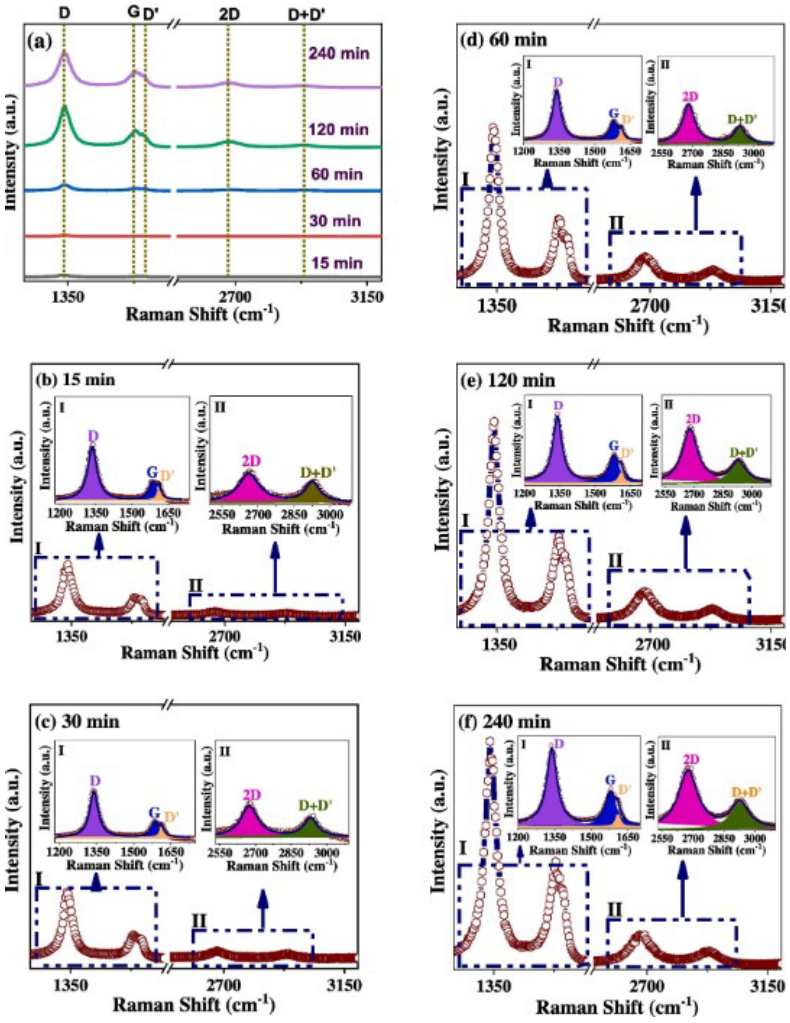


Рисунок 1.20 – Деконволюция Рамановских спектров тонких плёнок УНС, полученных при времени осаждения 15, 30, 60, 120 и 240 мин (b-f) [99]

Морфология и микроструктура синтезированных образцов исследовались методами СЭМ и ПЭМ (рисунок 1.21). СЭМ и ПЭМ исследования показали формирование трёхмерной сети УНС, равномерно распределённых по поверхности подложки. Установлено, что кислотная обработка приводит к истончению графеновых стенок и формированию пористой структуры, тогда как чрезмерное травление вызывает частичную деградацию наностеночной архитектуры.

Электрохимические свойства полученных материалов исследовались методами циклической вольтамперометрии, гальваностатического заряда-разряда и электрохимической импедансной спектроскопии в щелочном электролите. Показано, что функционализированные образцы демонстрируют существенно улучшенные анодные характеристики по сравнению с

немодифицированной углеродной тканью и исходными УНС, что обусловлено увеличенной удельной поверхностью, повышенной гидрофильностью и вкладом псевдоёмкостных процессов, связанных с азот и кислородсодержащими функциональными группами.

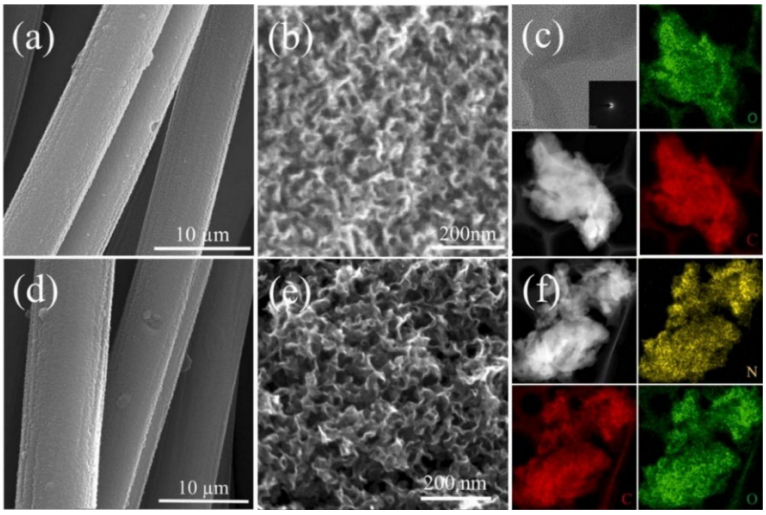


Рисунок 1.21 – (a, b) СЭМ изображения УНС на углеродной ткани (c) ПЭМ изображение и соответствующие элементные карты УНС (d, e) СЭМ изображения N допированных УНС; (f) ПЭМ изображение и элементное картирование N допированных УНС [100]

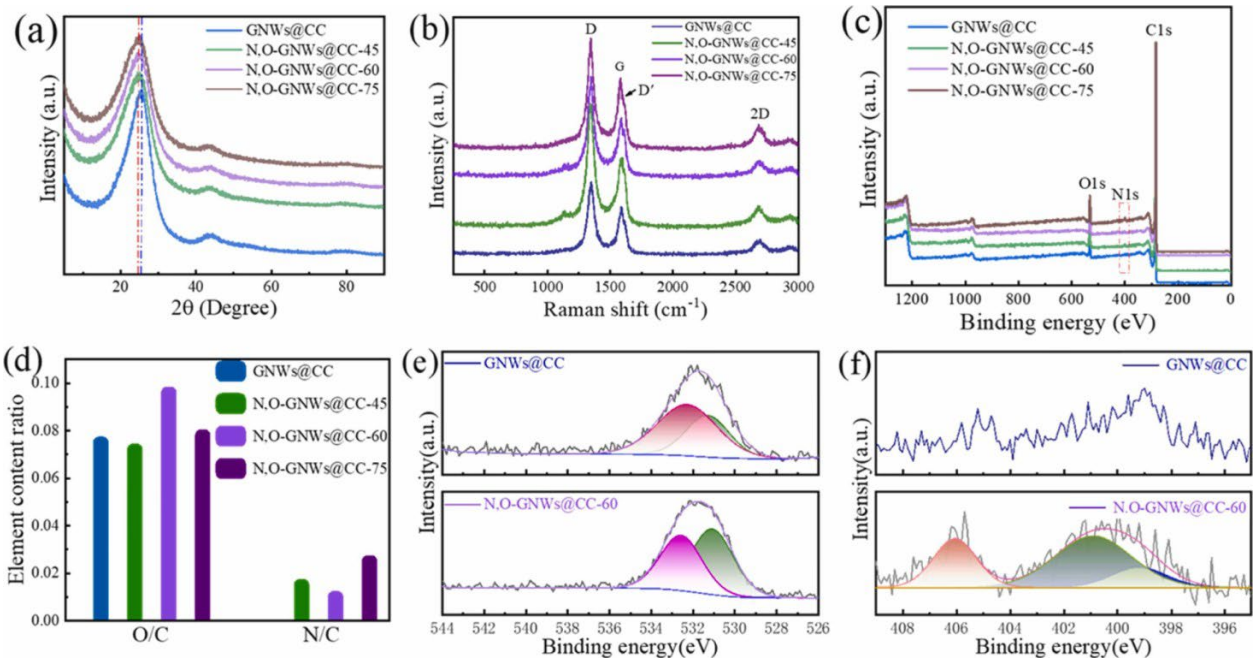


Рисунок 1.22 – (a) XRD дифрактограммы, (b) Рамановские спектры, (c) обзорные XPS спектры и (d) атомные отношения O/C и N/C (по данным XPS) для N допированных УНС, полученных при времени обработки 45, 60 и 75 мин. (e, f) Высокорасрешённые XPS спектры O 1s и N 1s для УНС и N допированных УНС [100]

ICP-PECVD метод был использован для синтеза УНС с использованием алюминиевого ацетилацетоната в качестве прекурсора [101]. Прекурсор сублимировался при 127 °C и транспортировался в реакционную камеру аргоном (40 sccm) при давлении 8 Па. Осаждение проводилось при мощности плазмы 500 Вт и времени 50 мин, при этом подложка подвергалась смещению потенциала 0 В, -10 В, -30 В и -100 В с использованием биполярного импульсного режима, а температура подложки варьировалась от 350 °C до 500 °C. В качестве подложек использовались алюминий, нержавеющая сталь, никель и кремний, что позволило изучить влияние материала подложки на морфологию УНС. Общая схема экспериментальной установки приведена на рисунке 1.23.

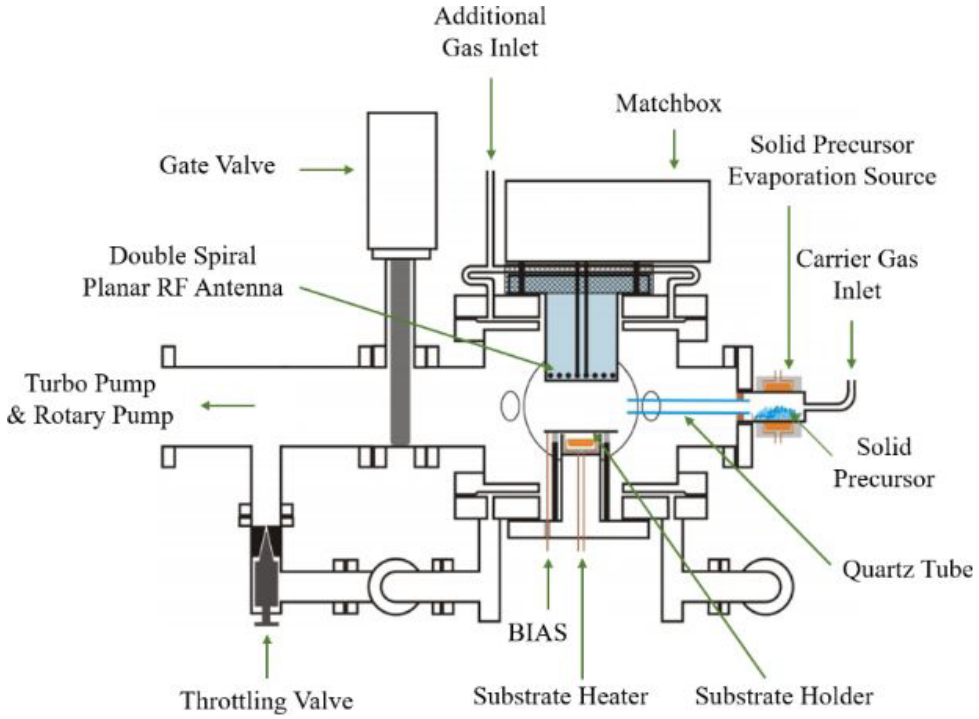


Рисунок 1.23 – Схема экспериментальной установки ICP-PECVD [101]

Выделены четыре основные морфологии: наностержни, шиповатые структуры, прямые УНС и изогнутые УНС. Высота стенок варьировалась от ~127 нм до ~1152 нм, при этом изогнутые УНС имели наибольшую плотность и тонкие стенки, обеспечивая максимальную удельную поверхность. Морфология контролировалась комбинацией температуры подложки и смещения потенциала: при низких энергиях формировались наностержни, при средних – колючие и прямые УНС, при высоких – изогнутые УНС (рисунок 1.24, 1.25).

Химический состав УНС исследовался методом ЭДС. В материалах выявлено содержание алюминия около 6 атом. %, равномерно распределённого в пленке, без заметного накопления на интерфейсе подложка-УНС. УНС состоят преимущественно из углерода (>90 атом. %), при этом присутствие кислорода связано с прекурсором или возможной адсорбцией влаги.

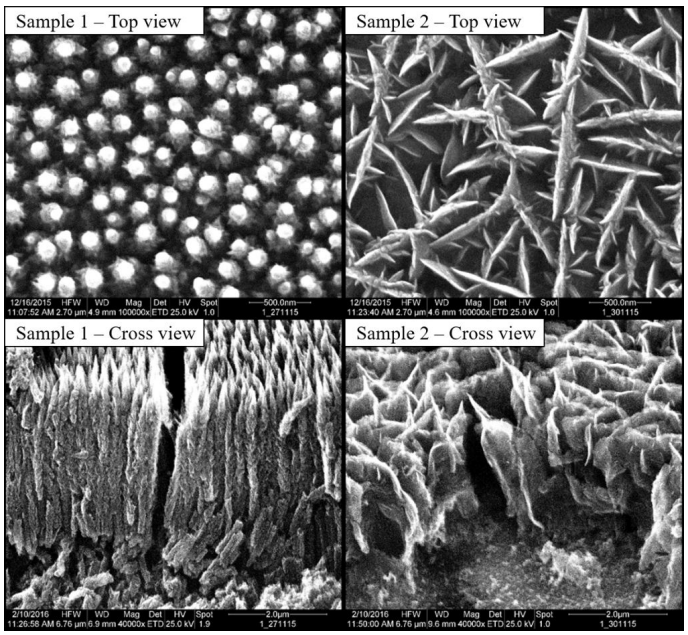


Рисунок 1.24 – Образец 1 (350 °C, 0 В): наностержни; образец 2 (350 °C, -10 В): колючие УНС. Все УНС осаждены на подложках из нержавеющей стали [101]

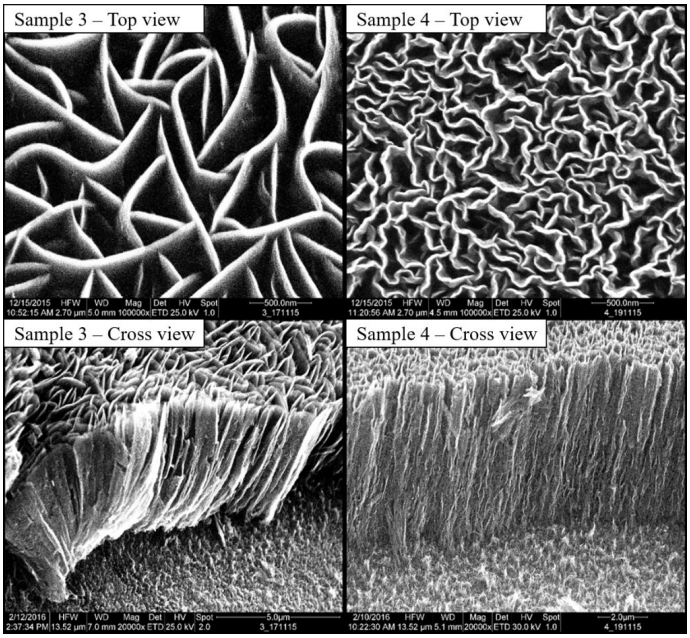


Рисунок 1.25 – Образец 3 (425 °C, -30 В): прямые УНС; образец 4 (500 °C, 0 В): изогнутые УНС. Все УНС осаждены на кремниевых подложках [101]

Структура углерода исследовалась методом Рамановской спектроскопии (рисунок 1.26). Соотношение интенсивностей пиков I_D/I_G увеличивалось с ростом энергии частиц и уменьшением длины стенок, что отражает увеличение плотности дефектов и уменьшение размера графитовых кристаллитов. Согласно трехстадийной модели Робертсона, материал представляет собой нанографит с преимущественным sp^2-гибридным углеродом и незначительной долей sp^3-связей.

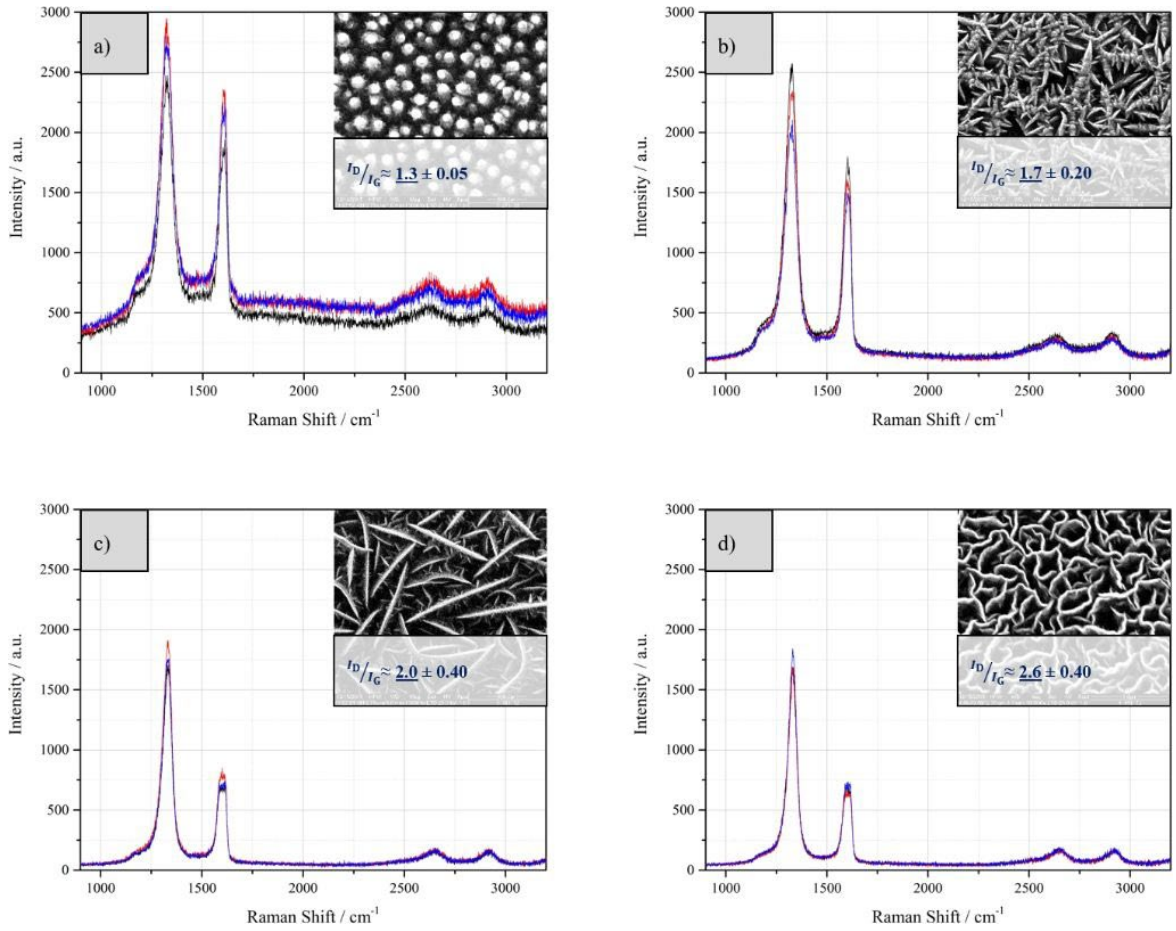


Рисунок 1.26 – Типичные Рамановские спектры и соотношения I_D/I_G для (a) наностержней, (b) колючих УНС, (c) прямых УНС и (d) изогнутых УНС [101]

В работе [102] УНС были синтезированы методом ICP-PECVD с использованием твёрдого углеродного источника. В качестве прекурсора применялась графитовая бумага, установленная в верхней части вакуумной камеры, при этом рост осуществлялся в аргоновой плазме без подачи углеводородных газов и без использования катализаторов. Плазма возбуждалась при частоте 13,56 МГц с помощью планарной индуктивной антенны через кварцевое окно. Подложка размещалась на нагреваемом держателе, температура контролировалась термопарой. Аргон подавался в камеру через массовый расходомер, откачка осуществлялась роторным насосом. Использование ICP-плазмы обеспечивало высокую плотность плазмы и степень ионизации. В качестве подложек применялись Si, SiO_2, Cu, Ti, Ni, нержавеющая сталь 304, сетка из монеля (никелевый сплав) и кварцевое стекло. Перед синтезом подложки очищались ультразвуком в этаноле.

СЭМ изображения показали формирование свободностоящих двумерных УНС, ориентированных преимущественно перпендикулярно поверхности подложки, что подтверждает принадлежность материала к семейству вертикального графена (рисунок 1.27). Пленки имеют иерархическую структуру, включающую sp^2-связанные углеродные домены, отдельные графеновые нанолисты и ансамбль нанолистов, формирующих тонкую пленку.

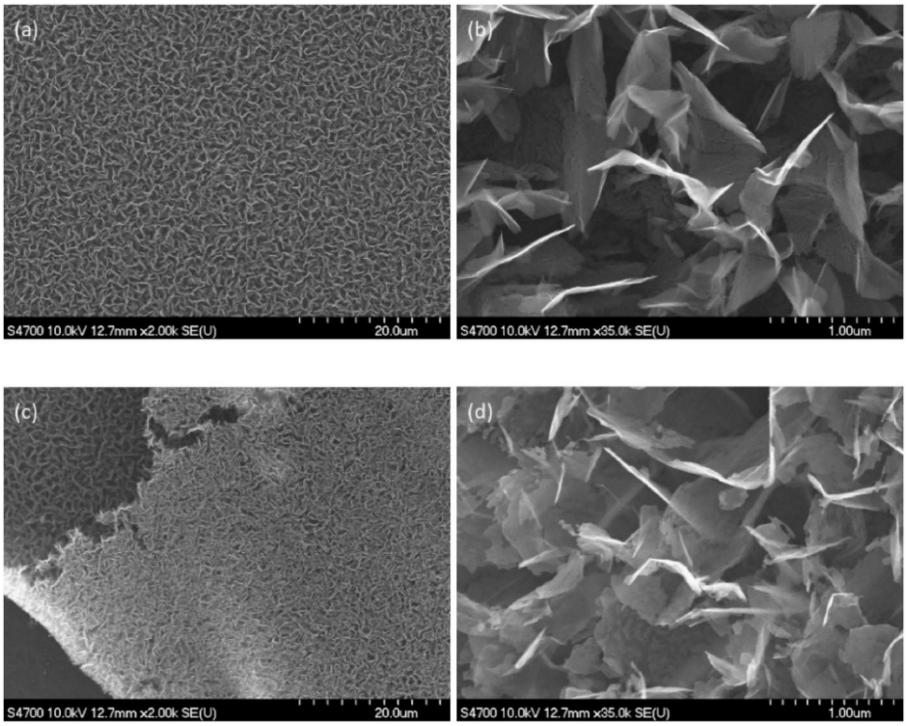


Рисунок 1.27 – СЭМ изображения УНС, выращенного на кремниевой подложке: (a) при малом увеличении, вид сверху; (b) при большом увеличении, вид сверху; (c) при малом увеличении сложенной плёнки УНС, вид снизу; (d) при большом увеличении, вид снизу [102]

По данным поперечных СЭМ сечений установлено, что скорость роста УНС достигает ~200 нм/мин, что существенно превышает скорости, характерные для магнетронного распыления и большинства PECVD-методов. Раман спектры демонстрируют характерные пики D, G, D′ и 2D, типичные для УНС (рисунок 1.28). Установлено, что отношение интенсивностей I_D/I_G увеличивается при повышении давления и снижении температуры, что указывает на уменьшение размера sp^2-кристаллитов и рост дефектности. Спектры, полученные с верхней и нижней сторон пленки, практически идентичны, что свидетельствует об однородности структуры по толщине.

Показано, что начальная стадия роста УНС при использовании твёрдого углеродного источника принципиально отличается от процессов, реализуемых в ICP-PECVD с газовыми углеводородами. В частности, не наблюдается формирование базального планарного графенового слоя, характерного для традиционных методов, что указывает на иной механизм зародышеобразования и роста. Анализ оптических эмиссионных спектров плазмы выявил наличие C_2-радикалов исключительно в условиях присутствия графитового источника углерода. Это позволило авторам сделать вывод о ключевой роли C_2-радикалов в механизме роста вертикального графена. Показано, что рост возможен в полностью безводородной среде, что существенно упрощает технологию и повышает её безопасность.

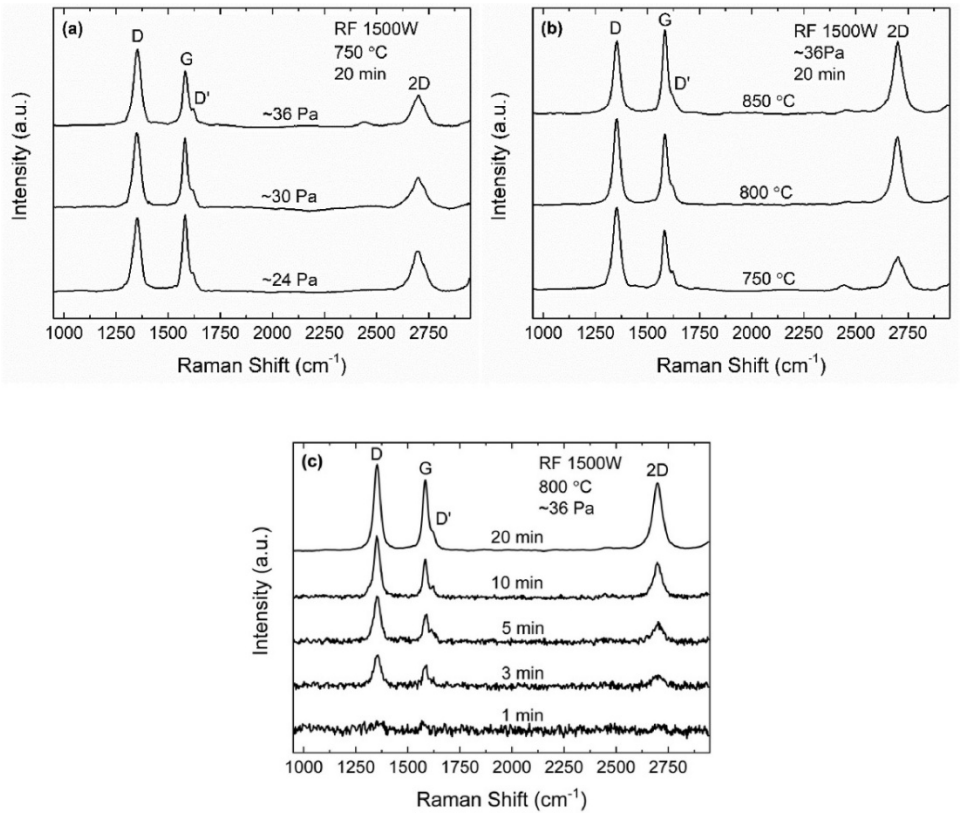


Рисунок 1.28 – (a) Рамановские спектры УНС при различных давлениях. (b) Рамановские спектры УНС при различных температурах подложки. (c) Рамановские спектры УНС при различном времени роста [102]

УНС были синтезированы методом RI-PECVD с использованием наносекундных высоковольтных импульсов, накладываемых на подложку в процессе роста [103]. Осаждение проводилось в системе RI-PECVD, объединяющей поверхностно-волновую плазму и емкостно-связанную плазму (рисунок 1.29). Плазма возбуждалась при мощности 400 Вт, расстояние между электродом и подложкой составляло 30 мм. В качестве газовой смеси использовались CH_4 и H_2 с расходами 100 и 50 sccm соответственно, при общем давлении 1 Па и температуре подложки 650 °C. Время осаждения составляло 290 с, толщина УНС-пленок около 500 нм.

Для генерации высоковольтных наносекундных импульсов подложкодержатель был подключён к цепи индуктивного накопления энергии. Импульсы формировались при входном напряжении 0-150 В, частоте 50 кГц и токе 0,5 А, что обеспечивало модуляцию ионного потока без существенного изменения параметров объёмной плазмы. Подложками служили кремниевые пластины Si(100). Установлено, что применение наносекундных высоковольтных импульсов существенно влияет на плотность наностенок. Без импульсов формировались плотные массивы УНС со средним межстеночным расстоянием около 150 нм. При увеличении входного напряжения импульсов от 90 до 150 В среднее расстояние между стенками возрастало до значений более 700 нм, при одновременном снижении степени ветвления. При этом общая толщина УНС-пленок оставалась практически постоянной (~500 нм), тогда как

толщина подслоя аморфного углерода увеличивалась с ростом энергии импульсов (рисунок 1.30).

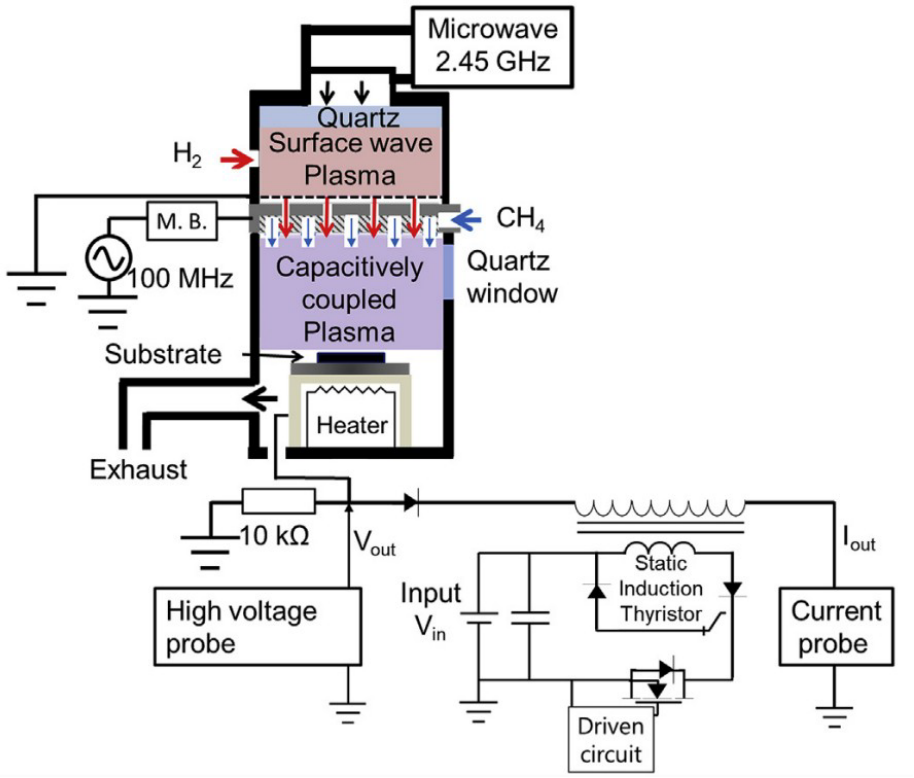


Рисунок 1.29 – Схема экспериментальной установки RI-PECVD [103]

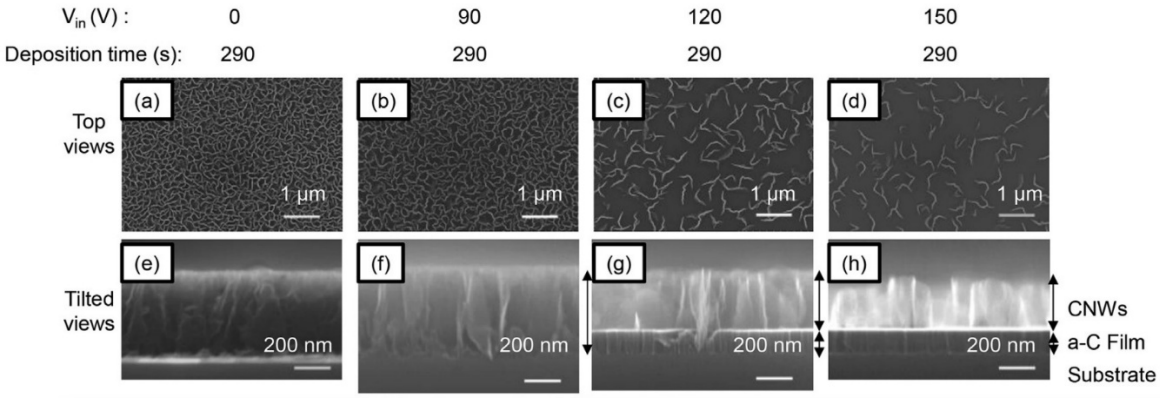


Рисунок 1.30 – СЭМ изображения УНС: (a-d) вид сверху и (e-h) наклонный вид образцов, синтезированных методом RI-PECVD при V_{in} = 0-150 В и I_{in} = 0,5 А [103]

Раман спектры всех образцов характеризовались наличием D-, G- и D′-пиков, типичных для УНС, что указывает на сохранение графитоподобной структуры даже при снижении плотности наностенок (рисунок 1.31). С увеличением входного напряжения импульсов интенсивность сигналов УНС уменьшалась, что коррелировало с уменьшением плотности стенок, однако кристалличность материала сохранялась.

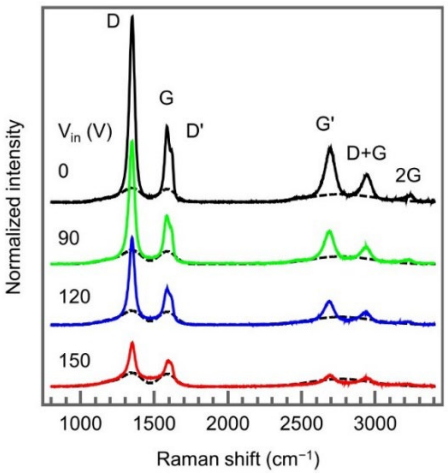


Рисунок 1.31 – Рамановские спектры УНС, синтезированных методом RI-PECVD при V_{in} = 0-150 В [103]

Анализ оптических эмиссионных спектров показал, что применение импульсов не приводит к значительному изменению усреднённых параметров плазмы, таких как степень диссоциации CH_4.

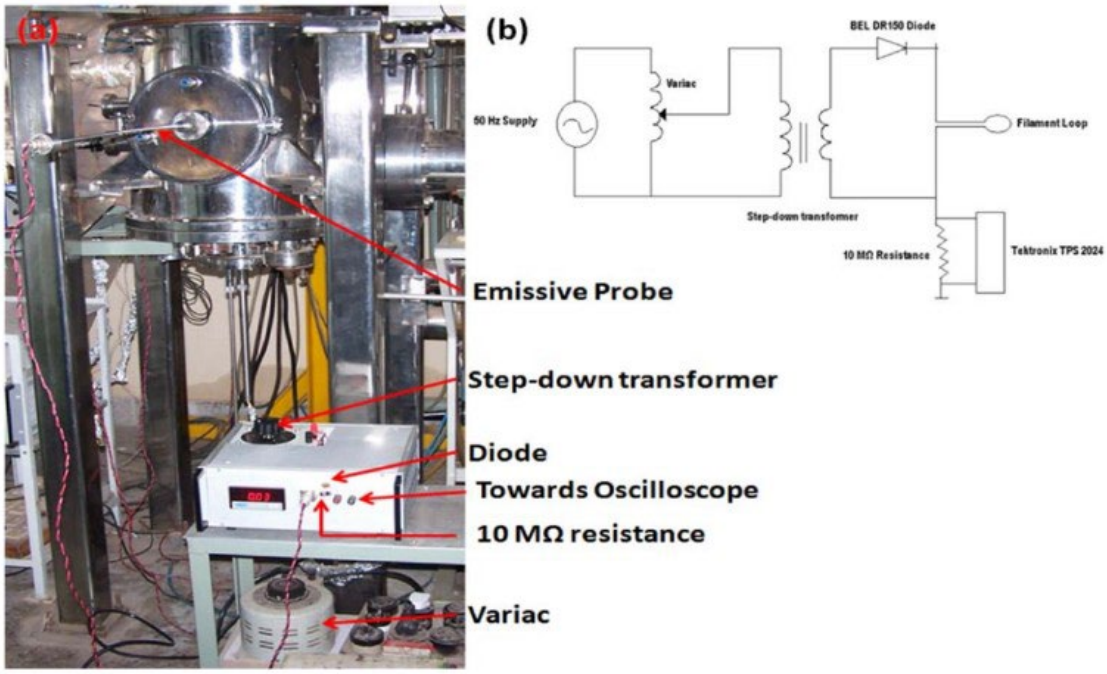


Рисунок 1.32 – (a) Экспериментальная установка ECR-PECVD;
(b) электрическая схема [96]

Kar и соав. синтезировали УНС методом ECR-PECVD с использованием микроволнового излучения частотой 2,45 ГГц [96]. Осаждение проводилось в цилиндрической ECR-камере, при этом подложка располагалась непосредственно в плазме в области магнитного поля (рисунок 1.32). Перед ростом УНС на подложки Si наносился каталитический слой Ni толщиной ~15 нм методом DC-магнетронного распыления. Синтез осуществлялся при

температуре подложки 650 °C, мощности плазмы 600 Вт и рабочем давлении ~1×10^{-4} мбар. В качестве газовой смеси использовались CH_4/H_2 и CH_4/N_2, при этом доля метана составляла 15, 50 и 90% от общего расхода газа (образец I, II и III, сответственно). Показано, что при высокой концентрации водорода рост УНС подавляется вследствие интенсивного травления углеродных фаз. При 50% H_2 формируются разреженные массивы наностенок, тогда как при увеличении доли CH_4 до 90% и снижении содержания H_2 обеспечивается равномерный рост УНС. Полная замена H_2 на N_2 (образец IV) также приводит к успешному формированию однородных УНС, что противоречит ряду ранее опубликованных результатов и указывает на отсутствие необходимости водорода для роста наностенок в условиях ECR-PECVD.

Анализ СЭМ и ПЭМ показал, что УНС обладают клиновидной морфологией с утолщённым основанием и тонкой вершиной (рисунок 1.33). Для образцов, полученных в атмосфере CH_4/N_2, более 75% наностенок имеют толщину 5-15 нм, что является минимальным значением среди исследованных режимов. Межслоечное расстояние графеновых плоскостей составляет ~0,34 нм, что соответствует графитоподобной структуре.

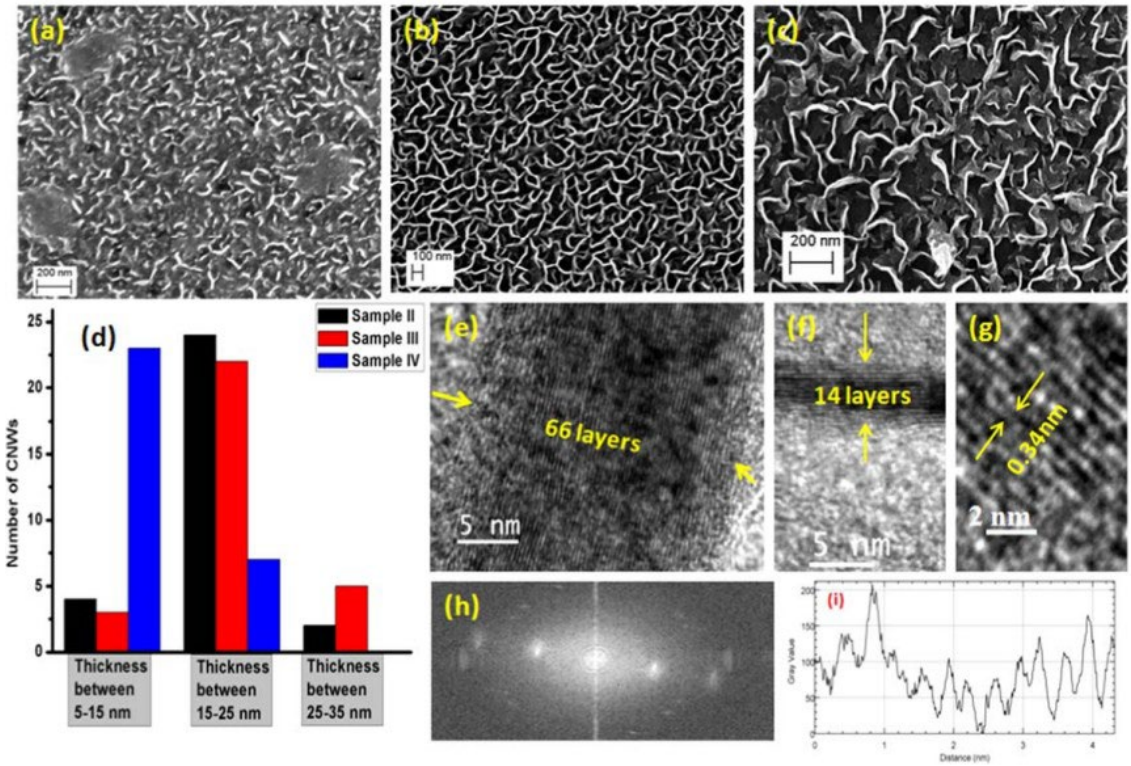


Рисунок 1.33 – СЭМ изображения УНС: (a) образец II, (b) образец III, (c) образец IV; (d) гистограмма толщины. ПЭМ изображения УНС с различным числом графеновых слоёв: (e, f); (g) межслоечное расстояние; (h) FFT и (i) профиль, полученные из (g) [96]

Раман-спектры всех образцов характеризуются выраженными D, G и D′ пиками, указывающими на нанокристаллическую структуру с высокой

дефектностью (рисунок 1.34). Наибольшая степень упорядоченности наблюдается при повышенном содержании H_2 за счёт селективного травления аморфного углерода. FTIR и ЭДС анализы показали отсутствие химического связывания азота и кислорода с углеродом, что подтверждает формирование химически чистых УНС. Эмиссионная зондовая диагностика выявила, что увеличение доли CH_4 приводит к росту плазменного потенциала и энергии ионов в приповерхностном слое, что способствует ускорению осаждения. При этом водород выполняет преимущественно роль травителя, тогда как азот действует как инертная среда эффективного переноса импульса и мягкого травления.

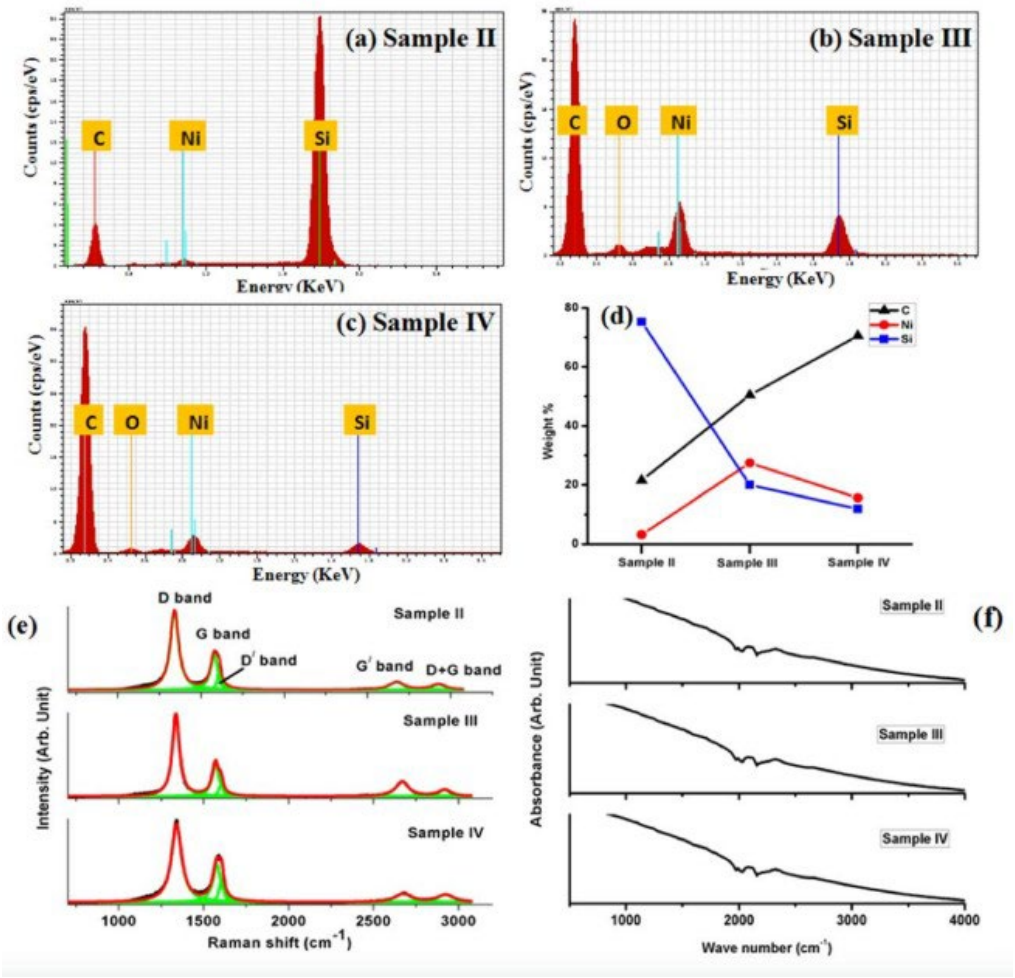


Рисунок 1.34 – ЭДС спектры образцов: (a) II, (b) III, (c) IV; (d) массовые доли C, Ni и Si по данным ЭДС; (e) Рамановские спектры и (f) FTIR-спектры всех образцов [96]

Анализ литературы показывает, что наиболее эффективным методом синтеза углеродных наностенок являются различные модификации PECVD, обеспечивающие рост вертикально ориентированных sp^2-углеродных наноструктур при умеренных температурах. Применение плазмы позволяет целенаправленно управлять морфологией, толщиной стенок и степенью дефектности УНС за счёт варьирования состава газовой смеси, мощности разряда, давления, температуры подложки и времени синтеза. Показано, что

водород в плазме выполняет преимущественно функцию селективного травления аморфного углерода, однако устойчивый рост УНС возможен и в безводородных средах, что упрощает технологический процесс. Использование металлических и функциональных межслоёв способствует улучшению адгезии, плотности и электрических свойств наностеночных плёнок. В целом, методы PECVD обеспечивают воспроизводимый и масштабируемый синтез УНС, что делает их перспективной архитектурной платформой для создания эффективных электродных материалов в реакциях электро- и фотоэлектрокаталитического выделения водорода.

Выводы по разделу 1

Проведённый анализ современного состояния исследований в области водородной энергетики показал, что электрохимическая РВВ является одним из наиболее перспективных и экологически безопасных методов получения водорода высокой чистоты. Эффективность данного процесса в значительной степени определяется электрокаталитическими свойствами используемых материалов. Наиболее высокую каталитическую активность в РВВ демонстрируют электрокатализаторы на основе благородных металлов. Однако их широкое практическое применение ограничено высокой стоимостью и ограниченными природными ресурсами, что обусловливает необходимость разработки альтернативных недорогих и устойчивых электрокаталитических материалов. В качестве перспективного класса материалов для электрокатализа рассматриваются углеродные наноматериалы, такие как графен, УНТ и УНС. Их привлекательность обусловлена высокой электрической проводимостью, развитой удельной поверхностью, а также возможностью структурной и химической модификации. Существенное повышение электрокаталитической активности достигается при формировании гибридных и гетероструктурных систем на основе углеродных наноматериалов и соединений переходных металлов, включая оксиды, карбиды, нитриды, фосфиды, халькогениды и МХены. В таких системах синергетическое взаимодействие компонентов способствует увеличению плотности активных центров, улучшению транспорта заряда и повышению каталитической эффективности. Особый интерес среди углеродных наноструктур представляют УНС, которые характеризуются вертикально ориентированной архитектурой, высокой плотностью краевых дефектов, развитой пористой морфологией и хорошей электрической проводимостью. Эти структурные особенности делают УНС эффективной платформой для создания высокоактивных электрокаталитических систем. Наиболее эффективным методом получения УНС является PECVD и его различные модификации, позволяющие контролировать морфологию, толщину и степень дефектности наноструктур путём регулирования параметров плазмы и условий роста. Таким образом, анализ литературных данных свидетельствует о высокой перспективности разработки гибридных электрокаталитических систем на основе УНС и соединений переходных металлов для создания эффективных и устойчивых электродных материалов для РВВ.

2. МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ УНС В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТИПА ПОДЛОЖКИ И ВРЕМЕНИ СИНТЕЗА

В данной главе представлена экспериментальная часть диссертационной работы, посвящённая синтезу УНС методом ёмкостно-связанного плазменно-усиленного химического осаждения из газовой фазы (CCP-PECVD), а также комплексному исследованию их морфологических, структурных, оптических и электрохимических свойств. Основное внимание уделено изучению влияния типа подложки и времени синтеза на формирование, вертикальную ориентацию и структурное совершенство УНС. В рамках работы УНС были синтезированы на подложках различной природы (кварц, кремний, углеродная бумага, нержавеющая сталь, тантал и титан), что позволило выявить роль физико-химических свойств подложки в процессах зародышеобразования и роста наноструктур в условиях CCP-PECVD.

2.1. Экспериментальная часть и методики исследования УНС

Для получения УНС был выбран метод плазменно-усиленного химического осаждения из газовой фазы с ёмкостной связью (Capacitively Coupled Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, CCP-PECVD). Выбор данного метода обусловлен его высокой эффективностью при формировании вертикально ориентированных углеродных наноструктур с развитой удельной поверхностью и контролируемыми морфологическими параметрами [104].

Важным преимуществом CCP-PECVD является возможность тонкой настройки параметров синтеза, таких как мощность разряда, состав и расход газовой смеси, давление, температура подложки и время осаждения, что позволяет целенаправленно регулировать плотность, толщину и степень дефектности УНС. Кроме того, метод CCP-PECVD характеризуется хорошей воспроизводимостью результатов, совместимостью с различными типами подложек (кремний, кварц, переходные металлы и их оксиды), а также относительной простотой аппаратной реализации по сравнению с микроволновыми и индуктивно-связанными плазменными системами. Это делает CCP-PECVD перспективным и универсальным методом для синтеза УНС, ориентированных на дальнейшее применение в электрохимических и фотоэлектрохимических системах, в том числе в качестве функциональных межслоёв и электродных материалов для РВВ [105].

Синтез УНС методом CCP-PECVD осуществляется в ёмкостно-связанной плазме, формируемой между электродами при подаче высокочастотного (RF) напряжения. В условиях пониженного давления происходит диссоциация углеродсодержащего газа с образованием активных углеродных радикалов и ионов, участвующих в росте наноструктур на поверхности подложки. В приповерхностной плазменной оболочке ионы ускоряются электрическим полем и направленно бомбардируют подложку, что подавляет изотропный рост и способствует формированию вертикально ориентированных УНС. Наличие водорода обеспечивает селективное травление аморфного углерода и предотвращает образование сплошных углеродных плёнок. Общий вид и схема

установки CCP-PECVD представлены на рисунке 2.1.

УНС были синтезированы на различных типах подложек методом CCP-PECVD. В качестве подложек использовались двусторонне полированные монокристаллические кварцевые пластины (SiO_2, толщина 500 мкм, ориентация ST, University Wafer, США), кремний (Si (100), толщина 500 мкм, University Wafer, США), углеродная бумага (CP, толщина 500 мкм) нержавеющая сталь (SS304, толщина 500 мкм), тантал (Ta, толщина 500 мкм, чистота 99,9%) и титан (Ti, толщина 500 мкм, чистота 99,9%). Перед синтезом все подложки подвергались тщательной предварительной обработке. В частности, образцы последовательно очищались в ультразвуковой ванне с использованием ацетона и изопропанола (Sigma-Aldrich), после чего высушивались потоком азота. Выбор указанных подложек обусловлен их высокой термической и химической устойчивостью в условиях PECVD-процесса, а также стабильностью в кислых средах, что является важным фактором для последующих фотоэлектрохимических измерений.

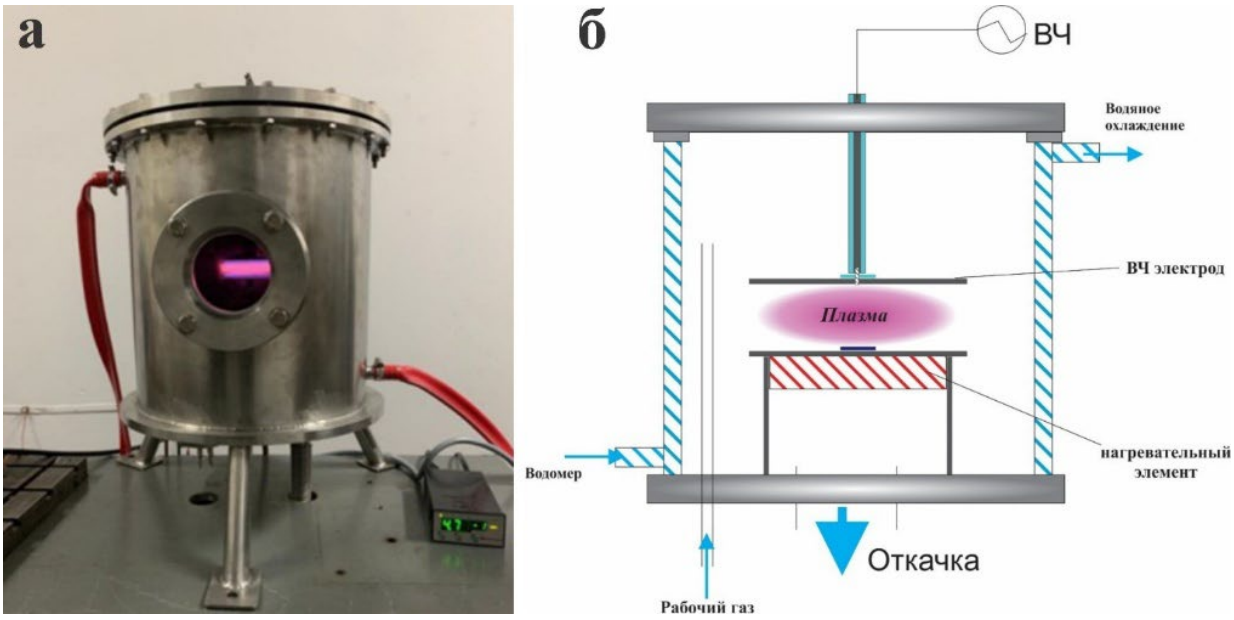


Рисунок 2.1 – (а) внешний вид установки; (б) принципиальная схема CCP-PECVD

После подготовки подложки размещались на нижнем заземлённом электроде, оснащённом нагревателем на основе нихромовой (NiCr) нити (Thermic Edge Ltd., Великобритания), установленным на керамическом вакуумном фланце. Данный узел располагался внутри цилиндрической вакуумной камеры, оборудованной системой водяного охлаждения, обеспечивающей стабильную и герметичную работу при повышенных температурах. Верхний электрод был подключён к радиочастотному генератору с частотой 13,56 МГц через автоматический согласующий блок (CESAR 1310, Китай) и использовался в качестве возбуждаемого электрода.

Перед началом синтеза камера откачивалась до базового давления порядка

10^{-6} Торр с использованием форвакуумного и турбомолекулярного насосов (HiPace 700, Pfeiffer Vacuum, Германия). Осаждение проводилось при мощности плазмы 35 Вт и температуре подложки 650 °C. Рабочее давление в процессе роста стабилизировалось на уровне ~10^{-2} Торр, что обеспечивало воспроизводимые плазменные условия. Контроль давления осуществлялся с помощью широкодиапазонного вакуумметра (Edwards Vacuum, Великобритания). Для активации поверхности и формирования эффективных центров нуклеации перед осаждением углерода подложки подвергались обработке в аргоновой плазме в течение 10 мин. После этого в камеру вводилась реакционная газовая смесь аргона (Ar), метана (CH_4) и водорода (H_2) с использованием массовых расходомеров (Bronkhorst, Нидерланды) при расходах 15, 15 и 10 sccm соответственно, что соответствует соотношению $Ar:CH_4:H_2$ = 1,5:1,5:1. Рост УНС осуществлялся в течение 30, 60, 90 и 120 мин с целью систематического исследования влияния времени осаждения на морфологические и структурные характеристики УНС на различных подложках. По завершении процесса синтеза нагреватель отключался, и система охлаждалась естественным образом при непрерывной подаче аргона со скоростью 10 sccm. Контролируемое охлаждение позволяло минимизировать термические напряжения, предотвратить окисление и сохранить структурную целостность синтезированных УНС.

Морфология УНС была исследована с использованием СЭМ (ZEISS Crossbeam 540). АСМ (Solver Spectrum NT-MDT) применялась для изучения топографии поверхности и измерения шероховатости в полуконтактном режиме с использованием кремниевых зондов NSG01 (радиус острия ~10 нм, резонансная частота ~170 кГц). Рамановская спектроскопия (Solver Spectrum NT-MDT, длина волны лазера 473 нм) использовалась для анализа структурных и колебательных свойств образцов. Химический состав и характеристики химических связей на поверхности УНС исследовались методом XPS (NEXSA, Thermo Scientific) с использованием монохроматического источника Al-Kα (1486,6 эВ). UPS (NEXSA, Thermo Scientific) применялась для определения работы выхода материалов. Измерения проводились с использованием источника излучения He Iα (21,22 эВ), при этом к образцам прикладывалось смещение -10 эВ для калибровки энергетической шкалы относительно уровня связи C 1s. Спектры отражения в ультрафиолетовой и видимой областях (UV-vis) регистрировались в режиме диффузного отражения в диапазоне 200-800 нм с использованием спектрофотометра Agilent Cary 5000, оснащённого интегрирующей сферой DRA-2500. Все спектры записывались в двухлучевом режиме при спектральной ширине щели (SBW) 2,0 нм.

Фотоэлектрохимические измерения, включая линейные и циклические вольт-амперные характеристики, проводились с использованием потенциостата Metrohm при имитации солнечного излучения, создаваемого ксеноновой лампой (PLS-SXE300+, Perfect Light), оснащённой фильтром AM 1.5G. Электрохимические свойства исследовались в трёхэлектродной ячейке, где образцы УНС использовались в качестве рабочего электрода, электрод Ag/AgCl (3 M KCl, E = 0,1976 В) – в качестве электрода сравнения, а платиновая сетка – в качестве вспомогательного электрода (рисунок 2.2).

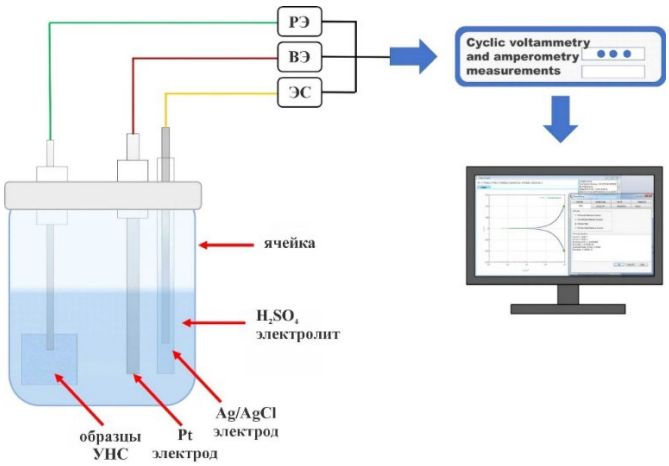


Рисунок 2.2 – Схема трёхэлектродной ячейки

Все измерения проводились в электролите на основе 0,5 М раствора Na_2SO_4 (pH 5,3). Циклическая вольтамперометрия (CV) и линейная развертка потенциала (LSV) выполнялись в диапазоне потенциалов от -1 до 0 В при скоростях развертки 50 и 10 мВ·с$^{-1}$ соответственно.

2.2. Морфологические и структурные свойства УНС

На рисунке 2.3 представлены СЭМ изображения УНС, выращенных на различных подложках – кварце, нержавеющей стали SS304, тантале (Ta) и титане (Ti) – при разной длительности осаждения (30, 60, 90 и 120 мин). Для всех образцов характерна типичная лепестковидная морфология УНС.

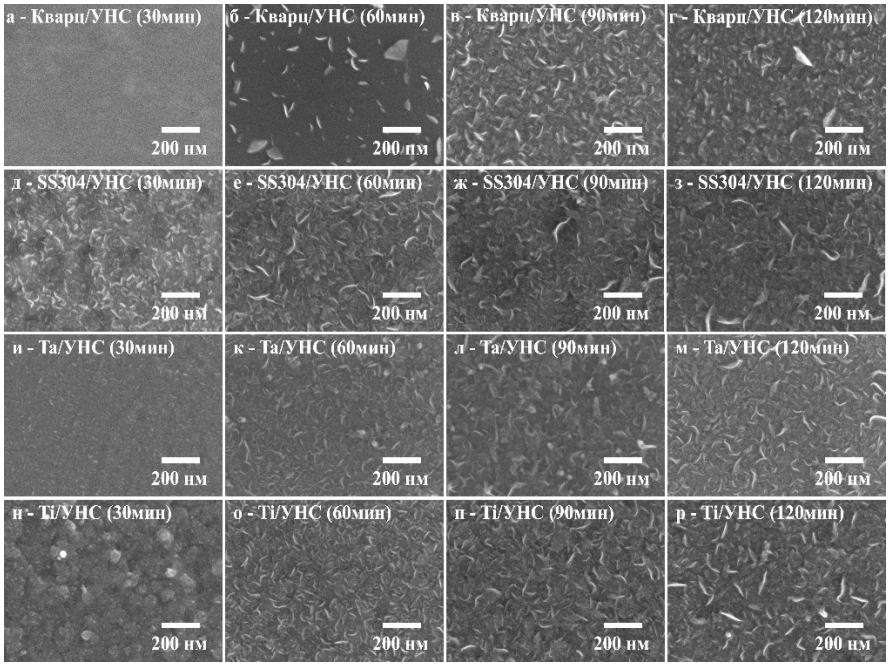


Рисунок 2.3 – СЭМ изображения УНС, синтезированных на подложках (а-г) кварц, (д-з) SS304, (и-м) Ta и (н-р) Ti при временах осаждения 30, 60, 90 и 120 мин

При времени синтеза 30 мин наблюдается низкая поверхностная плотность УНС, которая постепенно увеличивается с увеличением времени осаждения. На кварцевой подложке (рисунок 2.3а-г) формирование УНС после 30 мин выражено слабо, что указывает на замедленный процесс нуклеации. Даже при 60 мин плотность наностенок остаётся относительно низкой, что свидетельствует о медленной начальной активации поверхности. Однако при увеличении времени осаждения до 90 и 120 мин наблюдается существенный рост плотности УНС и повышение однородности покрытия, что, вероятно, связано с усилением поверхностных процессов при стабилизации плазменных условий. В отличие от кварца, подложка из SS304 (рисунок 2.3и-м) демонстрирует более высокую каталитическую активность, о чём свидетельствует раннее формирование УНС уже после 30 мин синтеза. Дальнейший рост до 120 мин приводит к формированию более однородной структуры с хорошо ориентированными вертикальными стенками, обеспечивающими плотное и равномерное покрытие. Подложки из Ta и Ti (рисунок 2.3и-р) демонстрируют сходное поведение роста. Начальное формирование УНС при 30 мин выражено слабо, однако уже при 60 мин наблюдается интенсивный рост наностенок. При увеличении времени осаждения до 120 мин для обоих типов подложек характерны высокая плотность УНС и улучшенная структурная упорядоченность. СЭМ-изображения исходных подложек приведены на рисунке 2.4а-в.

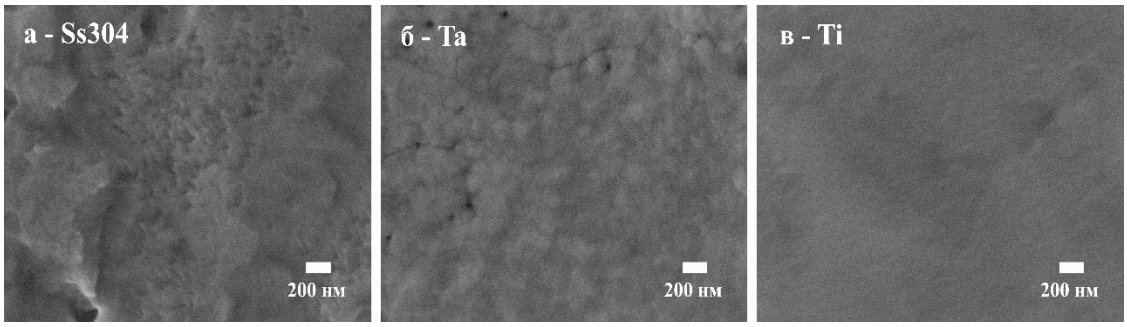


Рисунок 2.4 – СЭМ изображения исходных подложек: (а) SS304, (б) Ta и (в) Ti

Толщина стенок УНС увеличивается с ростом времени осаждения для всех исследуемых подложек (рисунок 2.5). Однако скорость роста и конечная толщина стенок существенно зависят от материала подложки. На начальной стадии наибольшее увеличение толщины наблюдается на подложках Ta и Ti, что подтверждается СЭМ-данными. Это может быть связано с их высокой теплопроводностью, способствующей более эффективному термическому разложению газовой смеси и, как следствие, ускоренному формированию УНС [106, 107].

Наибольшая скорость роста наблюдается на подложках из Ta, тогда как на кварцевых подложках она минимальна. В случае SS304 рост толщины стенок несколько замедлен по сравнению с Ti и Ta, вероятно, вследствие более низкой теплопроводности. Наименьшая скорость увеличения толщины УНС зафиксирована на кварцевых подложках, что может быть обусловлено не только

их низкой теплопроводностью, но и различиями в поверхностной энергии и химической активности, оказывающими влияние на процесс роста наноструктур [108].

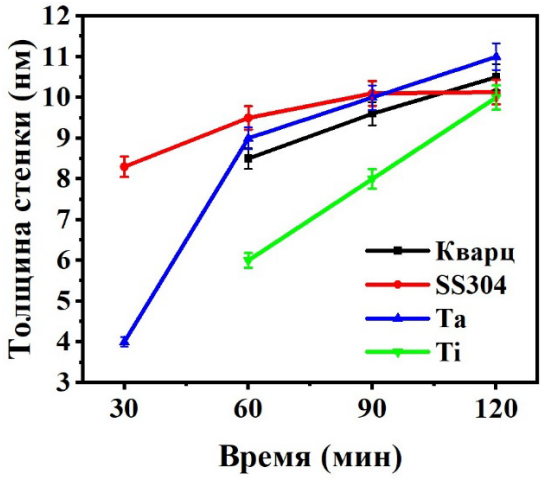


Рисунок 2.5 – Зависимость толщины стенок УНС от времени синтеза для подложек из кварца, SS304, Ta и Ti

Рисунок 2.6 демонстрирует СЭМ-изображения УНС, синтезированных на Si подложках при различных временах осаждения. Полученные результаты свидетельствуют о существенном влиянии продолжительности синтеза на морфологию поверхности УНС.

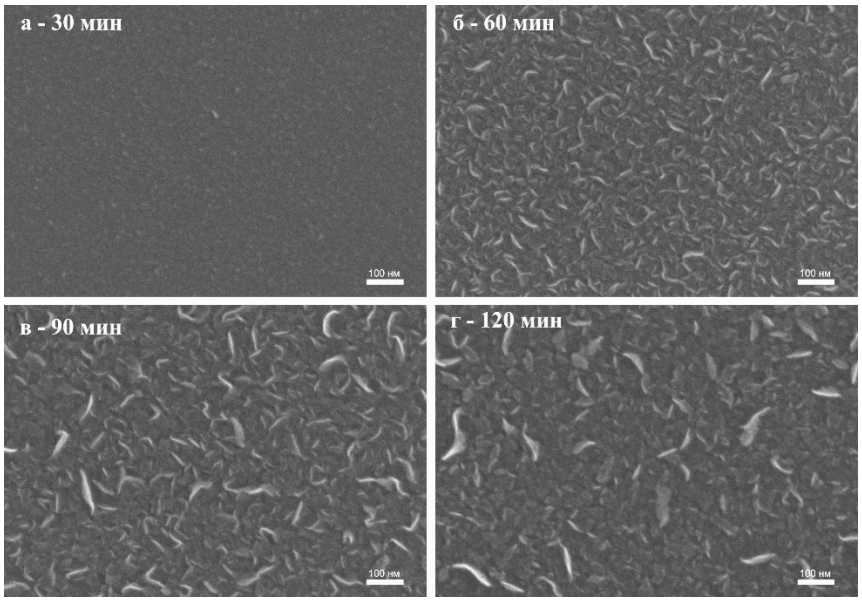


Рисунок 2.6 – СЭМ изображения УНС, синтезированных на Si при временах осаждения (а) 30 мин, (б) 60 мин, (в) 90 мин и (г) 120 мин

При времени синтеза 30 мин (рис. 2.6а) поверхность Si подложки остается преимущественно гладкой, при этом формирование вертикально ориентированных графеновых листов практически не наблюдается. Увеличение

времени осаждения до 60 мин (рис. 2.6б) приводит к начальной стадии роста УНС, характеризующейся формированием лабиринтоподобной морфологии и появлением отдельных вертикально ориентированных графеновых нанослоев. При дальнейшем увеличении времени синтеза до 90 мин (рис. 2.6в) наблюдается формирование более плотной и развитой сети наностенок с увеличением толщины стенок. При времени синтеза 120 мин (рис. 2.6г) морфология УНС претерпевает заметные изменения и приобретает выраженный лепесткоподобный характер [109]. При этом графеновые листы становятся более отчетливыми, а стенки демонстрируют дальнейшее утолщение. СЭМ-изображения УНС, синтезированных на поверхности СР при различном времени осаждения, представлены на рисунке 2.7.

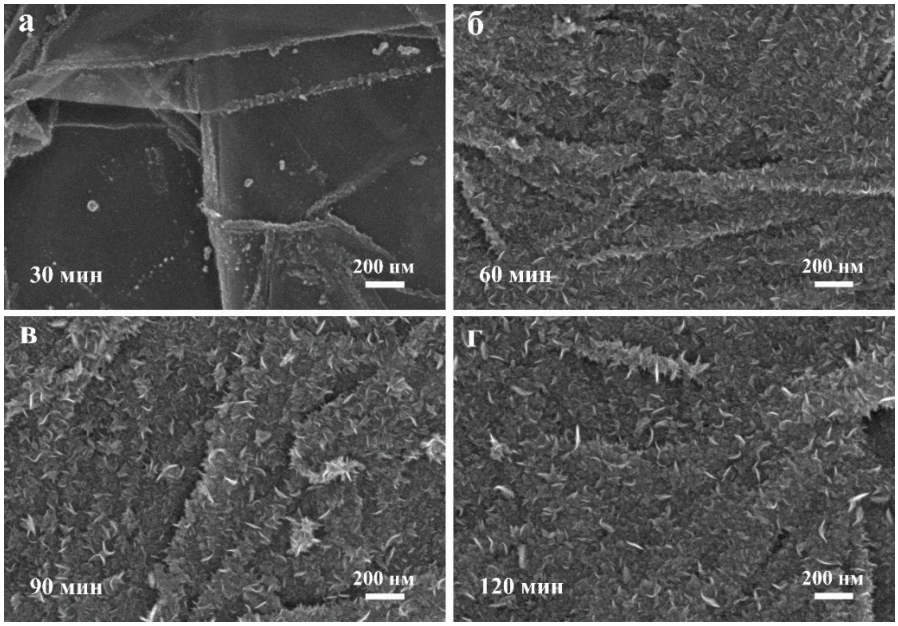


Рисунок 2.7 – СЭМ изображения УНС, синтезированных на СР при временах осаждения (а) 30 мин, (б) 60 мин, (в) 90 мин и (г) 120 мин

На начальном этапе синтеза (30 мин, рисунок 2.7а) наблюдается частичное покрытие СР первичными зародышами УНС [110]. Наностенки локализуются преимущественно на дефектах и неровностях подложки, что характерно для островкового механизма роста. При увеличении времени осаждения до 60 мин (рисунок 2.7б) поверхность становится более равномерно покрытой массивом наностенок. Отмечается увеличение их плотности и уменьшение межстеночного расстояния, что указывает на активный вертикальный рост УНС. При 90 мин (рис. 2.7в) формируется более плотная и однородная сеть. При 120 мин (рис. 2.7г) морфология стабилизируется: массив УНС характеризуется высокой плотностью и равномерным распределением, при этом вертикальный рост отдельных структур заметно замедляется.

Результаты АСМ исследований дополняют данные СЭМ (рисунки 2.3 и 2.8), поскольку метод обеспечивает прямой контакт с поверхностью и позволяет анализировать морфологию на больших масштабах. В целом наблюдается

сходная тенденция в эволюции структуры УНС. АСМ изображения демонстрируют выраженные различия в морфологии УНС, выращенных на различных подложках и при разной продолжительности синтеза.

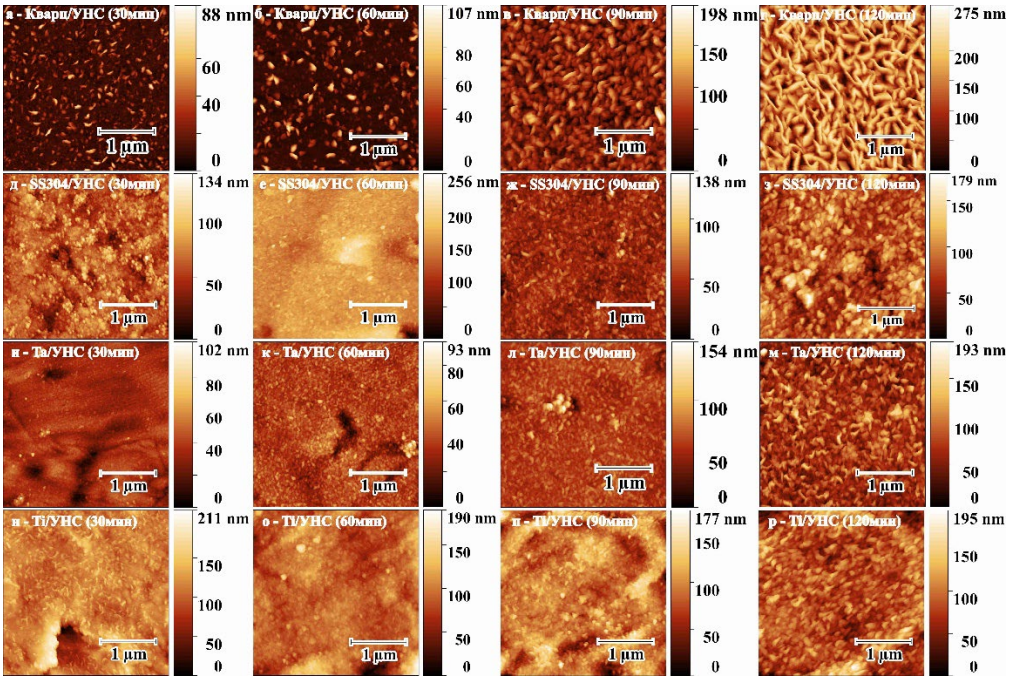


Рисунок 2.8 – АСМ изображения УНС, полученных на подложках: (а-г) кварц, (д-з) SS304, (и-м) Ta и (н-р) Ti при времени осаждения 30, 60, 90 и 120 мин

На кварцевых подложках (рисунок 2.8а-г) наблюдается переход от разреженных вытянутых структур при времени осаждения 30 мин к плотной, переплетённой структуре УНС при 90-120 мин. Поверхность SS304 на начальной стадии характеризуется шероховатым рельефом с короткими и разреженными наностенками, которые при 90 мин становятся частично упорядоченными, а при 120 мин более плотными и вытянутыми (рисунок 2.8д-з). В отличие от этого, подложка из Ta демонстрирует равномерно распределенные структуры уже на ранних стадиях роста, которые при времени осаждения 60 мин переходят в плотную сеть УНС (рисунок 2.8и-м). На Ti подложках небольшие УНС формируются уже на ранних стадиях, при этом их размеры и плотность постепенно увеличиваются с увеличением времени синтеза (рисунок 2.8н-р).

Большинство подложек демонстрируют увеличение средней шероховатости поверхности с ростом времени синтеза УНС (рисунок 2.9). При этом значения шероховатости существенно зависят от материала подложки даже при одинаковом времени осаждения, что указывает на значительное влияние природы подложки на процесс роста и морфологию УНС.

Для кварцевых подложек наблюдается наиболее выраженный рост средней шероховатости – от 6,0 нм (30 мин) до 40,1 нм (120 мин), что свидетельствует о формировании более высоких и нерегулярных структур УНС. Подложки SS304 демонстрируют более сложную динамику: увеличение средней шероховатости от 11,7 нм (30 мин) до 13,2 нм (60 мин), затем её снижение до 8,4 нм при 90 мин

и повторный рост до 19,7 нм при 120 мин. Для Ta подложек характерен относительно равномерный рост средней шероховатости – от 5,61 нм (30 мин) до 17,50 нм (120 мин). Ti подложки характеризуются наибольшими начальными значениями средней шероховатости – 14,77 нм при 30 мин, при этом её рост с увеличением времени выражен слабее и достигает 18,27 нм при 120 мин.

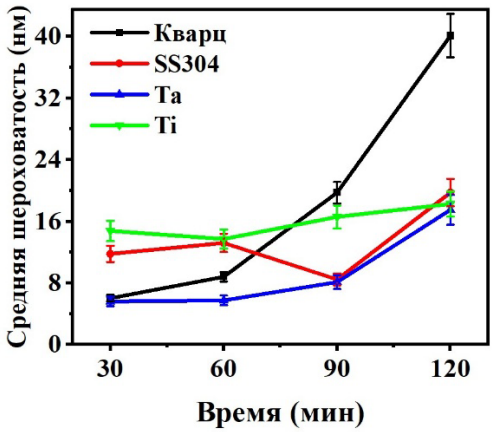


Рисунок 2.9 – Средняя шероховатость поверхности УНС в зависимости от времени синтеза на подложках из кварца, SS304, Ta и Ti

АСМ-анализ наглядно демонстрирует зависимую от времени эволюцию морфологии поверхности УНС синтезированных на Si (рисунок 2.10) и на СР (рисунок 2.11).

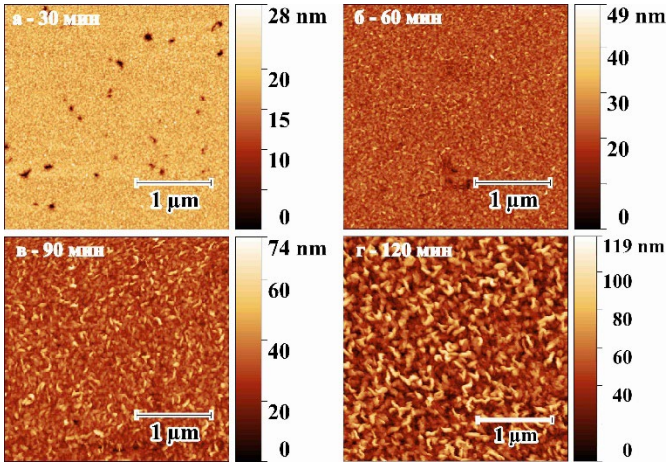


Рисунок 2.10 – АСМ-изображения, демонстрирующие топографию поверхности УНС, синтезированных на Si подложках при различных временах осаждения: (а) 30 мин, (б) 60 мин, (в) 90 мин и (г) 120 мин

При 30 мин (рисунок 2.10а) поверхность подложки остается относительно гладкой, наблюдаются лишь отдельные центры зарождения, а максимальная высота структур составляет около 28 нм, что указывает на минимальный рост УНС. После 60 мин (рисунок 2.10б) поверхность становится более равномерно покрытой наностенками, формирующими зернистую текстуру, при этом высота

увеличивается до ~49 нм. При 90 мин (рисунок 2.10в) УНС формируют вертикально ориентированные структуры с повышенной шероховатостью и высотой около ~74 нм. При 120 мин (рисунок 2.10г) образуется плотная сеть УНС с выраженной лепесткоподобной морфологией, а максимальная высота достигает ~119 нм.

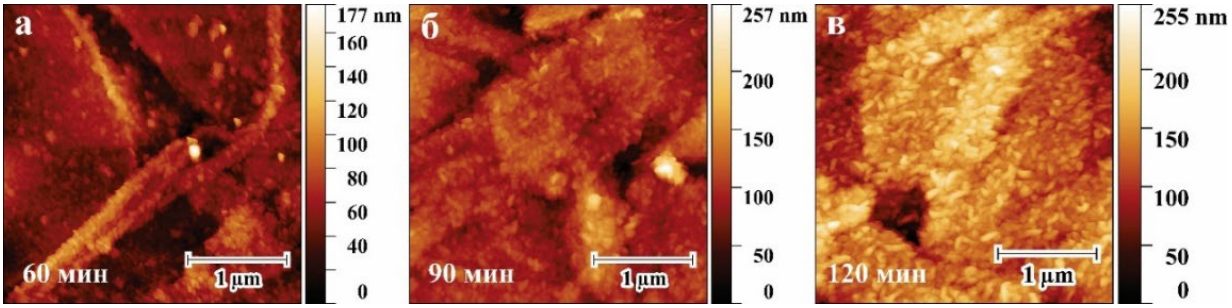


Рисунок 2.11 – АСМ-изображения УНС на поверхности СР при различном времени осаждения: (а) 60 мин; (б) 90 мин; (в) 120 мин

Для УНС на СР, при 60 мин (рисунок 2.11а) наностенки образуют относительно разреженный массив с отдельными выступающими структурами и заметными промежутками между ними. Через 90 мин (рисунок 2.11б) плотность наностенок увеличивается, структура становится более однородной, а микрорельеф поверхности более сложным. При дальнейшем увеличении времени до 120 мин (рисунок 2.11в) массив наностенок практически полностью уплотняется, формируются вторичные структуры в межстеночном пространстве, что создает визуальное впечатление сплошного покрытия. При этом высота отдельных выступающих структур не изменяется заметно, однако общая текстура поверхности становится более детализированной и насыщенной.

На рисунке 2.12 представлены Рамановские спектры УНС, выращенных на различных подложках при разной продолжительности синтеза. На графиках показана зависимость отношения интенсивностей полос D и G (I_D/I_G), а также степени графитизации (G_f) от времени роста. Во всех спектрах наблюдаются характерные пики, соответствующие графитизированному состоянию углерода.

Полоса D (≈1350 $см^{-1}$) связана с наличием дефектов и искажений в графитоподобной структуре. Полоса G (≈1580 $см^{-1}$) соответствует колебаниям растяжения связей C=C в sp^2-гибридизованных углеродных структурах. Полоса D′ (≈1620 $см^{-1}$) указывает на дополнительные дефекты в sp^2-решётке. Полоса 2D (≈2700 $см^{-1}$) является обертонной по отношению к полосе D и характерна для графеноподобных структур. Полоса D+G (≈2950 $см^{-1}$) обусловлена процессами второго порядка рассеяния [111–115]. Подробные результаты Рамановских исследований плёнок УНС приведены в таблицах 2.1-2.4 и на рисунке 2.13.

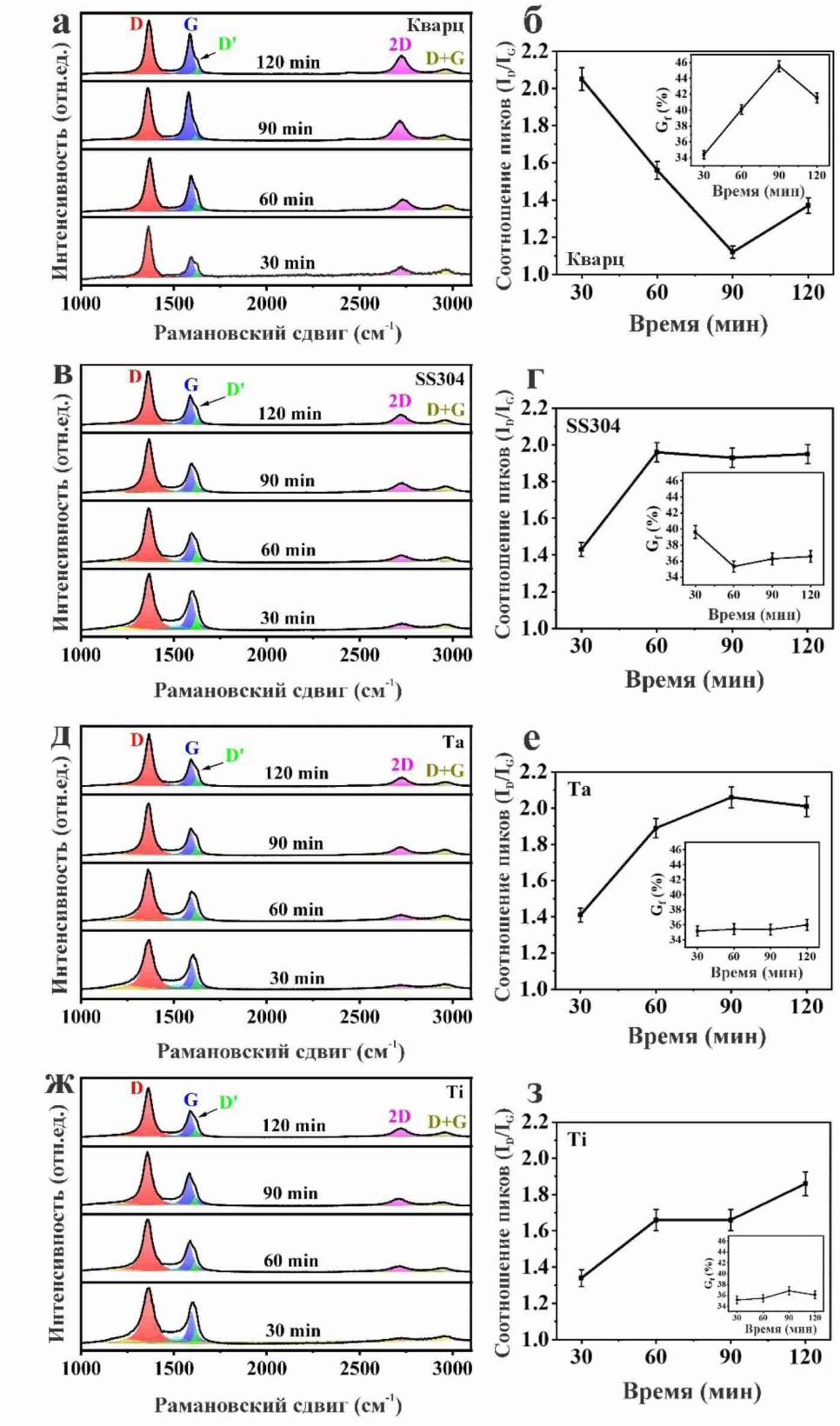


Рисунок 2.12 – Раман спектры, отношение интенсивностей I_D/I_G и степень графитизации УНС в зависимости от времени роста на подложках: (а,б) кварц, (в,г) SS304, (д,е) Ta и (ж,з) Ti

Для кварцевых подложек наблюдается рост параметра G_f с увеличением времени синтеза, что свидетельствует о постепенном улучшении

упорядоченности sp^2-гибридизованных атомов углерода (рисунок 2.12б, таблица 2.1). Максимальное значение G_f (45.53%) достигается при времени осаждения 90 мин. Отношение I_D/I_G уменьшается с увеличением времени синтеза до 90 мин, после чего наблюдается его незначительный рост, что указывает на существенное снижение числа структурных дефектов до 90 мин и, вероятно, на последующий вторичный рост УНС или формирование новых дефектов.

Таблица 2.1. Параметры Раман пиков УНС на подложке из кварца

Кварц	30 мин	60 мин	90 мин	120 мин
G пик ($см^{-1}$)	1592,73	1592,53	1579,20	1586,50
D пик ($см^{-1}$)	1362,60	1368,40	1359,99	1365,37
D' пик ($см^{-1}$)	1623,22	1622,60	1616,77	1623,54
2D пик ($см^{-1}$)	2725,24	2732,57	2714,49	2725,07
D + G пик ($см^{-1}$)	2962,09	2968,74	2948,71	2961,87
FWHM G ($см^{-1}$)	39,69	41,06	39,57	36,86
FWHM D ($см^{-1}$)	37,98	48,71	45,71	41,97
FWHM D’ ($см^{-1}$)	20,95	22,64	20,23	20,86
I_D/I_G	2,05	1,56	1,12	1,37
$I_{D'}/I_G$	0,76	0,65	0,37	0,38
I_{2D}/I_G	0,68	0,32	0,40	0,46
Степень графитизации	34,39	40,09	45,53	41,54

Таблица 2.2. Параметры Раман пиков УНС на подложке из SS304

SS304	30 мин	60 мин	90 мин	120 мин
G пик ($см^{-1}$)	1598,12	1593,53	1592,86	1588,16
D пик ($см^{-1}$)	1364,36	1364,05	1364,64	1361,70
D' пик ($см^{-1}$)	1614,06	1622,24	1622,27	1620,51
2D пик ($см^{-1}$)	2725,24	2723,21	2724,30	2720,64
D + G пик ($см^{-1}$)	2951,08	2959,84	2960,66	2957,20
FWHM G ($см^{-1}$)	47,92	54,81	52,95	47,33
FWHM D ($см^{-1}$)	63,56	58,16	54,95	48,80
FWHM D’ ($см^{-1}$)	22,08	20,31	21,87	20,57
I_D/I_G	1,43	1,96	1,93	1,95
$I_{D'}/I_G$	0,87	0,73	0,70	0,62
I_{2D}/I_G	0,15	0,24	0,32	0,36
Степень графитизации	39,63	35,34	36,29	36,59

Для УНС, синтезированных на подложке SS304, наблюдается резкий рост отношения I_D/I_G в интервале от 30 до 60 мин с последующим незначительным снижением. Высокие значения данного параметра указывают на высокую дефектность углеродных структур или малые размеры кристаллитов (рисунок 2.12г, таблица 2.2). Значения G_f для УНС на SS304 находятся в диапазоне 35-39%.

Таблица 2.3. Параметры Раман пиков УНС на подложке из Ta

Ta	30 мин	60 мин	90 мин	120 мин
G пик ($см^{-1}$)	1601,20	1593,17	1591,41	1592,46
D пик ($см^{-1}$)	1361,91	1362,91	1362,11	1365,29
D' пик ($см^{-1}$)	1614,06	1619,93	1621,61	1623,81
2D пик ($см^{-1}$)	2725,24	2719,73	2718,30	2724,39
D + G пик ($см^{-1}$)	2964,84	2958,01	2956,37	2960,88
FWHM G ($см^{-1}$)	39,26	58,87	50,97	47,05
FWHM D ($см^{-1}$)	71,51	66,30	52,06	49,80
FWHM D’ ($см^{-1}$)	24,46	23,81	19,91	21,56
I_D/I_G	1,41	1,89	2,06	2,01
$I_{D'}/I_G$	0,91	0,81	0,73	0,64
I_{2D}/I_G	0,13	0,21	0,30	0,33
Степень графитизации	35,17	35,43	35,37	35,98

Для танталовых подложек отношение I_D/I_G постепенно увеличивается с 1,41 до 2,01 с ростом времени синтеза, что свидетельствует об увеличении дефектности структуры (рисунок 2.12е, таблица 2.3), при этом значения G_f остаются относительно стабильными и находятся в диапазоне 35-36%. Аналогичная тенденция наблюдается и для титановых подложек: значение I_D/I_G возрастает с 1,34 до 1,86 с увеличением времени роста УНС, что также указывает на повышение уровня дефектности (рисунок 2.12з, таблица 2.4). Параметр G_f демонстрирует незначительное увеличение и находится в диапазоне 35-37%.

Таблица 2.4. Параметры Раман пиков УНС на подложке из Ti

Ti	30 мин	60 мин	90 мин	120 мин
G пик ($см^{-1}$)	1599,70	1588,61	1584,78	1587,78
D пик ($см^{-1}$)	1361,40	1359,76	1356,91	1362,26
D' пик ($см^{-1}$)	1614,06	1614,06	1614,06	1616,40
2D пик ($см^{-1}$)	2722,41	2716,76	2711,11	2721,22
D + G пик ($см^{-1}$)	2951,08	2951,08	2953,83	2963,57
FWHM G ($см^{-1}$)	42,07	54,43	56,25	50,62
FWHM D ($см^{-1}$)	74,18	62,15	58,13	52,38
FWHM D’ ($см^{-1}$)	23,23	18,40	16,39	18,17
I_D/I_G	1,34	1,66	1,66	1,86
$I_{D'}/I_G$	0,90	0,69	0,62	0,71
I_{2D}/I_G	0,14	0,19	0,21	0,34
Степень графитизации	35,14	35,44	36,82	36,06

В целом для УНС, синтезированных на всех исследованных подложках, наблюдается тенденция к снижению отношения $I_{D'}/I_G$ с увеличением времени синтеза, что указывает на уменьшение количества дефектов, ассоциированных с полосой D′ (рисунок 2.13).

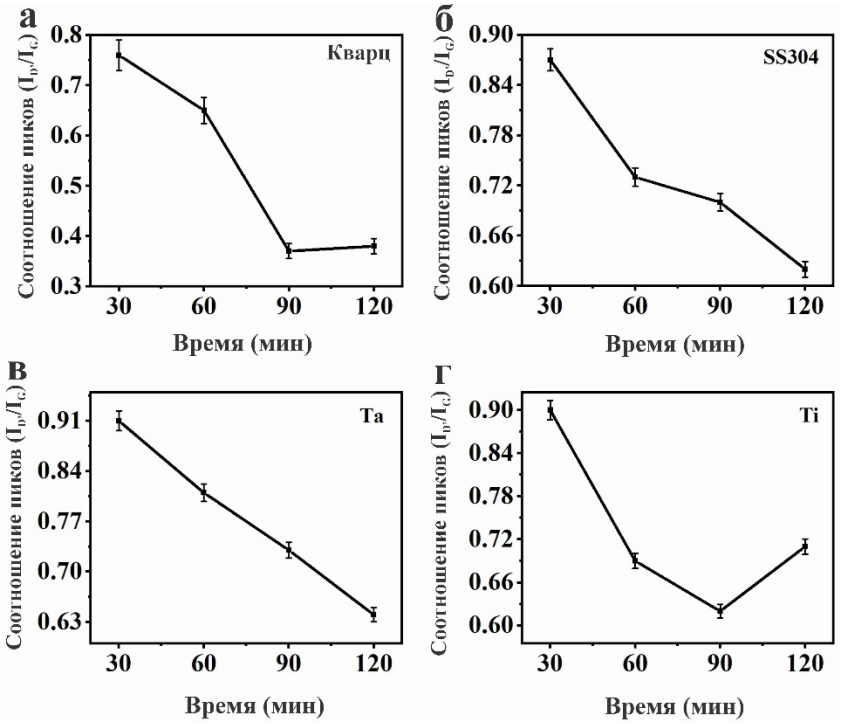


Рисунок 2.13 – Зависимость отношения интенсивностей пиков D′ и G ($I_{D'}/I_G$) от времени синтеза на подложках из (а) кварца, (б) SS304, (в) Ta и (г) Ti

На основании анализа данных СЭМ, АСМ и Рамановской спектроскопии можно заключить, что рост УНС сопровождается увеличением уровня дефектности, что проявляется в росте отношений интенсивностей полос I_D/I_G и $I_{D'}/I_G$. Это указывает на активное формирование стеночной структуры с большим числом открытых краёв, поскольку дефекты преимущественно локализованы на острых краях в верхней части наностенок [116, 117]. Среди исследованных подложек кварц обеспечивает наименьшую дефектность УНС при временах роста 90 и 120 мин, а также наибольшую степень графитизации при времени осаждения 90 мин. Для УНС, синтезированных на остальных подложках, степень графитизации остаётся относительно стабильной, однако в целом ниже, чем для образцов на кварцевых подложках.

Результаты Рамановского анализа УНС на Si образцах представлены на рисунке 2.14. Во всех полученных спектрах (рисунок 2.14а) наблюдается пик при ~520 $см^{-1}$, соответствующий колебаниям Si подложки. По мере увеличения времени синтеза интенсивность данного пика уменьшается, что обусловлено ростом толщины слоя УНС и, как следствие, ослаблением сигнала подложки. Кроме того, в спектрах отчетливо проявляются характерные полосы D, G, D′ и 2D. При минимальном времени осаждения (30 мин) интенсивности полос D и G остаются относительно низкими, что соответствует начальной стадии формирования УНС. Увеличение времени осаждения до 60-90 мин сопровождается ростом интенсивности данных полос и увеличением отношения I_D/I_G (рисунок 2.14б), что указывает на повышение плотности дефектов и активное формирование стенок наноструктур.

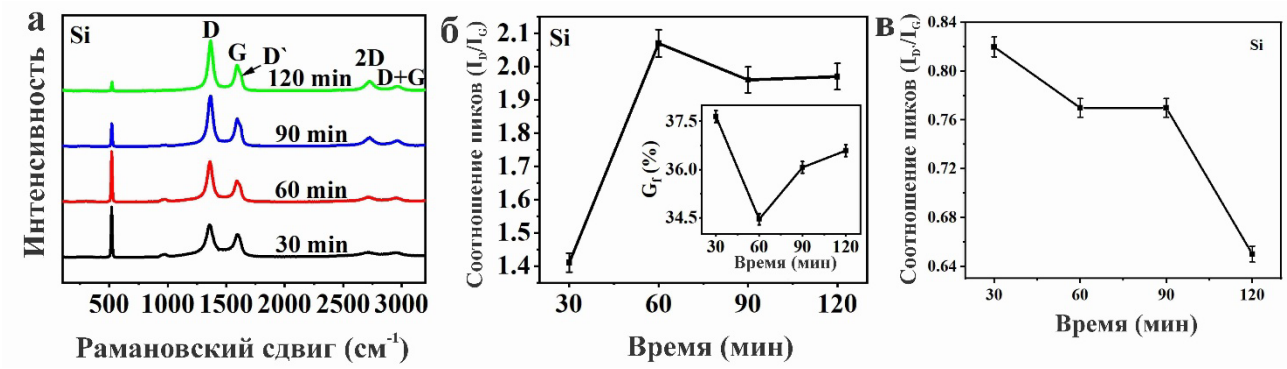


Рисунок 2.14 – (а) Раман спектры УНС на Si, полученных при 30, 60, 90 и 120 минутах осаждения. (б) Эволюция отношения интенсивностей I_D/I_G с увеличением времени осаждения и G_f (вставка). (в) Изменение отношения интенсивностей $I_{D'}/I_G$ в зависимости от времени осаждения

Максимальное значение I_D/I_G наблюдается при 60 мин, что может свидетельствовать о наибольшей плотности краевых дефектов и активном формировании графеноподобных стенок. При дальнейшем увеличении времени синтеза (90-120 мин) отмечается тенденция к снижению или стабилизации данного параметра, что может быть связано с частичной графитизацией структуры и утолщением стенок УНС. Дополнительным подтверждением структурной эволюции служит уменьшение отношения $I_{D'}/I_G$ (рисунок 2.14в), чувствительного к краевым дефектам.

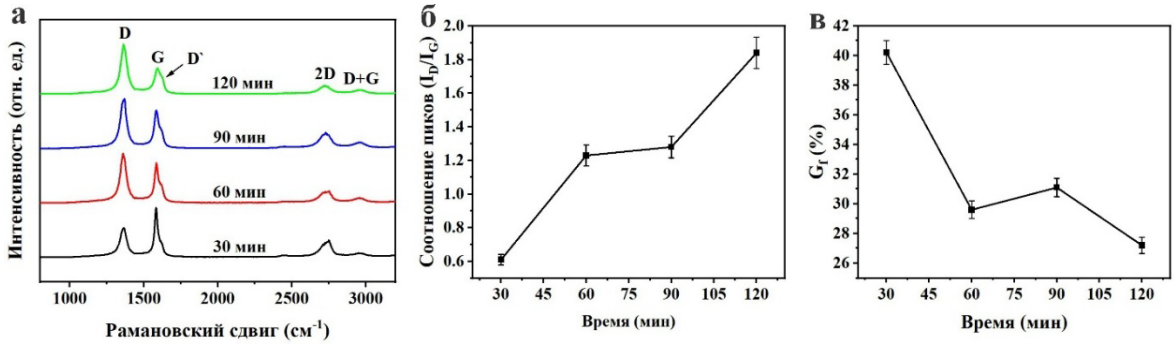


Рисунок 2.15 – (а) Рамановские спектры, (б) соотношение интенсивностей I_D/I_G и (в) степень графитизации УНС в зависимости от времени роста на СР

Раман спектроскопия УНС на СР представлены на рисунке 2.15а. Во всех образцах присутствуют характерные полосы D, G, D′, 2D и D+G. С ростом времени осаждения наблюдается систематическое увеличение дефектности, о чём свидетельствует рост отношения I_D/I_G (рисунок 2.15б). Это указывает на увеличение плотности дефектов и краевых участков sp^2-сетки по мере развития и уплотнения массива УНС. Степень графитизации уменьшается с ростом времени осаждения, что подтверждает рост разупорядочения углеродной сетки при длительном осаждении (рисунок 2.15в).

XPS УНС, выращенных в течение 120 мин на подложках из кварца,

нержавеющей стали SS304, Ta и Ti, показала присутствие углерода (≈284,5 эВ) и кислорода (≈532,4 эВ) в качестве основных элементов (рисунок 2.16а). Деконволюция спектров пика C 1s выявила доминирующий вклад пика C=C (≈284,5 эВ), соответствующего sp^2-гибридизованному углероду (рисунок 2.16б-д). Его преобладание во всех образцах свидетельствует о формировании УНС с высокой степенью графитизации [118]. Пик C-C (≈285,5 эВ), связанный с sp^3-гибридизованным углеродом, отражает наличие структурных дефектов или аморфного углерода [119–121]. Наличие пиков C-OH (≈286,5 эВ) и O=C-OH (≈290,1 эВ), соответствующих гидроксильным и карбоксильным функциональным группам, указывает на поверхностное окисление УНС. Эти функциональные группы могли образоваться как в процессе роста, так и в результате хранения образцов в условиях окружающей среды [122].

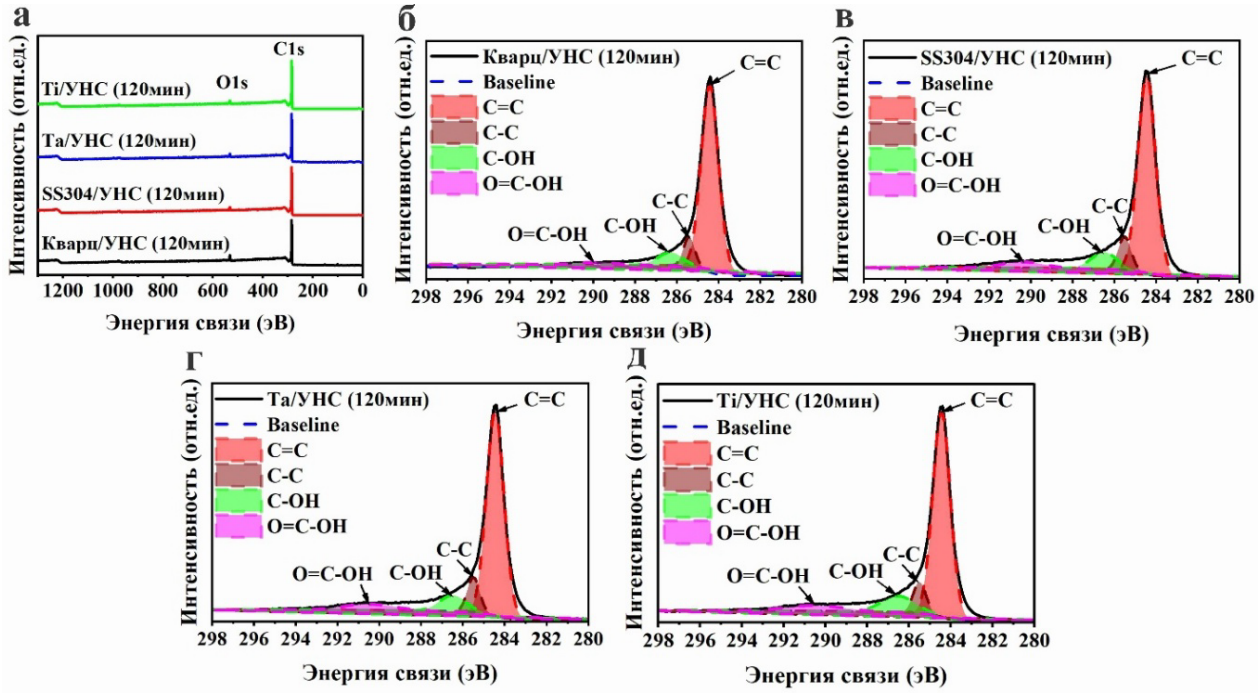


Рисунок 2.16 – (а) XPS-спектры УНС, выращенных в течение 120 мин на подложках из кварца, SS304, Ta и Ti. Деконволюция пика C 1s в XPS-спектрах УНС на подложках: (б) кварц, (в) SS304, (г) Ta и (д) Ti

Соотношение площадей пиков C=C/C-C (таблица 2.5) свидетельствует о преобладании sp^2-гибридизованного углерода во всех исследованных образцах, что подтверждает формирование графеноподобных структур с высокой степенью графитизации [123,124] и хорошо согласуется с результатами рамановской спектроскопии. Наибольшие значения данного параметра характерны для УНС, выращенных на кварцевых (9,893) и титановых (9,092) подложках, тогда как для образцов на SS304 (8,241) и Ta (8,338) они несколько ниже.

Таблица 2.5. Соотношение площадей пиков C=C и C-C в XPS-спектрах линии C 1s УНС, выращенных в течение 120 минут на подложках: кварц, SS304, Ta и Ti

Образцы	C=C/C-C соотношение площадей
Кварц/УНС (120 мин)	9,893
SS304/УНС (120 мин)	8,241
Ta/УНС (120 мин)	8,338
Ti/УНС (120 мин)	9,092

Атомные концентрации элементов, полученные из анализа XPS, приведены в таблице 2.6 и показывают, что химический состав УНС определяется преимущественно углеродом при наличии незначительных количеств кислорода и азота, что подтверждает полное покрытие поверхности подложек.

Таблица 2.6. Атомные концентрации по данным XPS, %

	Кварц/УНС (120 мин)	SS304/УНС (120 мин)	Ta/УНС (120 мин)	Ti/УНС (120 мин)
C 1s	93,83	94,81	94,97	95,7
O 1s	6,17	4,1	4,16	4,3
N 1s		1,09	0,87	

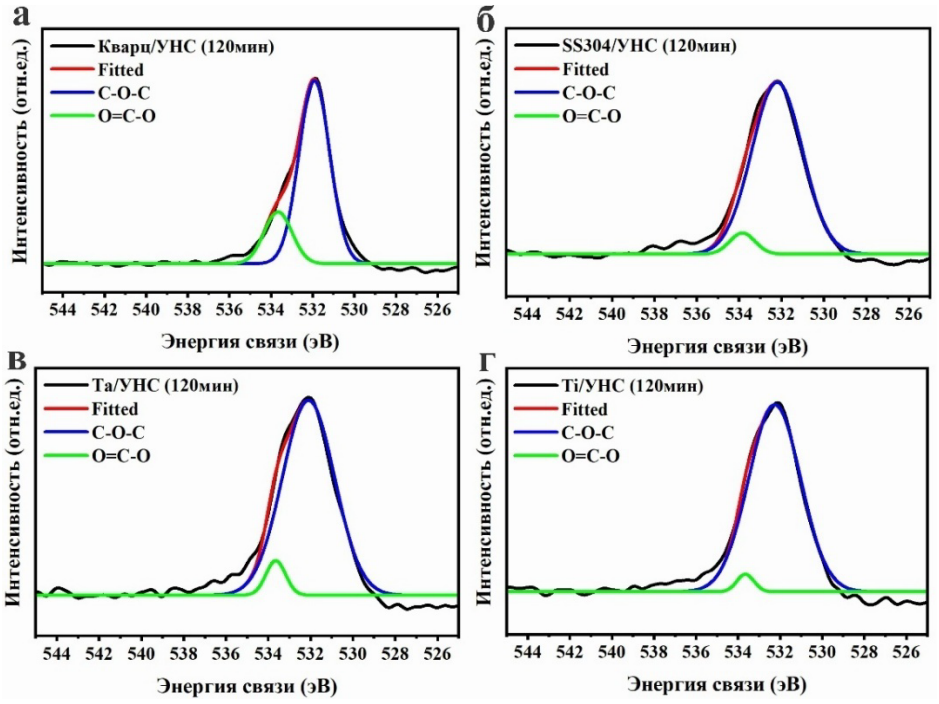


Рисунок 2.17 – Деконволюированный пик O 1s в XPS УНС на подложках: (а) кварц, (б) SS304, (в) Ta и (г) Ti

Деконволюированные XPS спектры линии O 1s УНС (рисунок 2.17, таблица 2.7), показывают две основные компоненты: C-O-C (~531,9-532,2 эВ) – эфирные группы, и O=C-O (~533,6-533,8 эВ) – карбонильные группы. Их присутствие отражает образование кислородсодержащих функциональных

групп в ходе плазмохимического синтеза и последующего контакта с атмосферой.

Таблица 2.7. Результаты деконволюции XPS спектров линии O 1s для УНС, выращенных на разных подложках

Образцы	Химическое состояние	Положение пика (эВ)	Площадь (%)	FWHM (эВ)
Кварц/УНС (120 мин)	C-O-C	531,9	79,5	1,74
	O=C-O	533,7	20,5	1,58
SS304/УНС (120 мин)	C-O-C	532,2	94,22	2,82
	O=C-O	533,8	5,78	1,41
Ta/УНС (120 мин)	C-O-C	532,1	93,77	2,9
	O=C-O	533,6	6,23	1,09
Ti/УНС (120 мин)	C-O-C	532,2	97,01	2,91
	O=C-O	533,7	2,99	0,96

Спектры N 1s для УНС, синтезированных на разных подложках, показаны на рисунке 2.18.

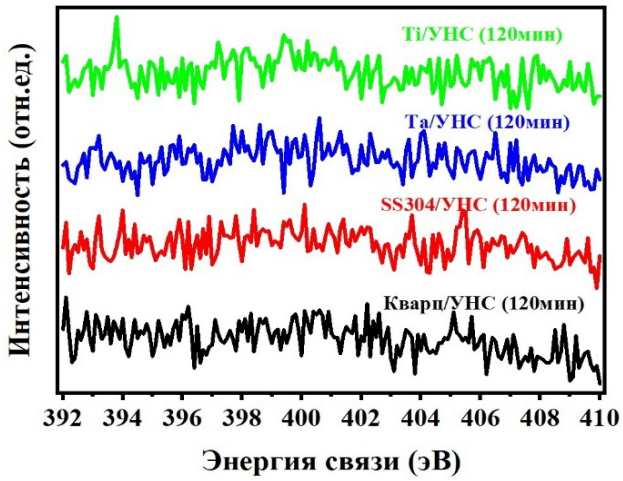


Рисунок 2.18 – XPS-спектры линии N 1s для УНС, выращенных на различных подложках (кварц, SS304, Ta, Ti)

Во всех исследованных образцах в области энергий связи ~398-405 эВ отсутствуют чётко выраженные и воспроизводимые пики, характерные для химически связанного азота (пиридинового N ~398,5 эВ, пиррольного N ~400,1 эВ или графитового N ~401,0 эВ). Наблюдаемые слабые колебания интенсивности в указанной области находятся на уровне фонового сигнала и не позволяют однозначно идентифицировать присутствие азотсодержащих химических состояний. Отсутствие выраженных пиков N 1s подтверждает, что азот, вероятно, присутствует лишь в следовых количествах, обусловленных остаточными газами вакуумной системы или адсорбцией из окружающей среды, и не оказывает существенного влияния на электронную структуру и химический состав УНС. Полученные результаты хорошо согласуются с данными XPS-

анализа элементного состава (таблица 2.7) и подтверждают формирование преимущественно углеродных графеноподобных наноструктур без легирования азотом.

UPS (рисунок 2.19а) позволила определить ключевые электронные параметры УНС, такие как положение уровня Ферми (E_F) относительно края валентной зоны и работа выхода (φ), которые напрямую влияют на потенциальные области применения материалов (рисунок 2.19б,в). Более низкое значение φ облегчает эмиссию электронов, что делает УНС перспективными материалами для автоэлектронных эмиттеров [123]. Кроме того, регулирование работы выхода путём поверхностной модификации позволяет настраивать каталитическую активность УНС, открывая возможности их применения в РВВ, восстановления кислорода и восстановления CO_2 [81]. Работа выхода рассчитывалась по уравнению:

$$\varphi = h\nu - (E_{\text{cutoff}} - E_F), \quad (6)$$

где E_{cutoff} соответствует энергии отсечки вторичных электронов, а E_F уровню Ферми. Значения работы выхода (таблица 2.8) незначительно зависят от типа подложки и для всех образцов сходятся к величине ≈4.8 эВ. Небольшие различия могут быть обусловлены вариациями концентрации кислородсодержащих функциональных групп, степенью графитизации, определённой методами XPS и Рамановской спектроскопии, а также собственными электронными свойствами подложек [124].

Таблица 2.8. Уровень Ферми, энергия порога и работа выхода УНС, выращенных на подложках из кварца, SS304, Ta и Ti, определённые на основе данных UPS

Образцы	E_F	E_{cutoff}	Работа выхода (ϕ)
Кварц/УНС (120 мин)	0,534	16,899	4,855
SS304/УНС (120 мин)	0,522	16,889	4,853
Ta/УНС (120 мин)	0,499	16,911	4,808
Ti/УНС (120 мин)	0,409	16,810	4,819

Для оценки оптических свойств УНС и установления их связи с морфологией и поверхностным химическим составом была проведена диффузионная спектроскопия отражения в ультрафиолетовой и видимой областях (UV-vis DRS). Данный метод позволяет отслеживать изменения светопоглощения в зависимости от типа подложки и времени роста, а также оценивать потенциал УНС для фотокаталитических, фотоэлектрохимических и оптоэлектронных приложений. Спектры UV-vis DRS УНС (рисунок 2.20а-г), синтезированных на различных подложках при разной продолжительности осаждения, демонстрируют значительное снижение отражательной способности по сравнению с исходными подложками, что свидетельствует о высокой способности УНС поглощать излучение в ультрафиолетовой и видимой областях спектра [125].

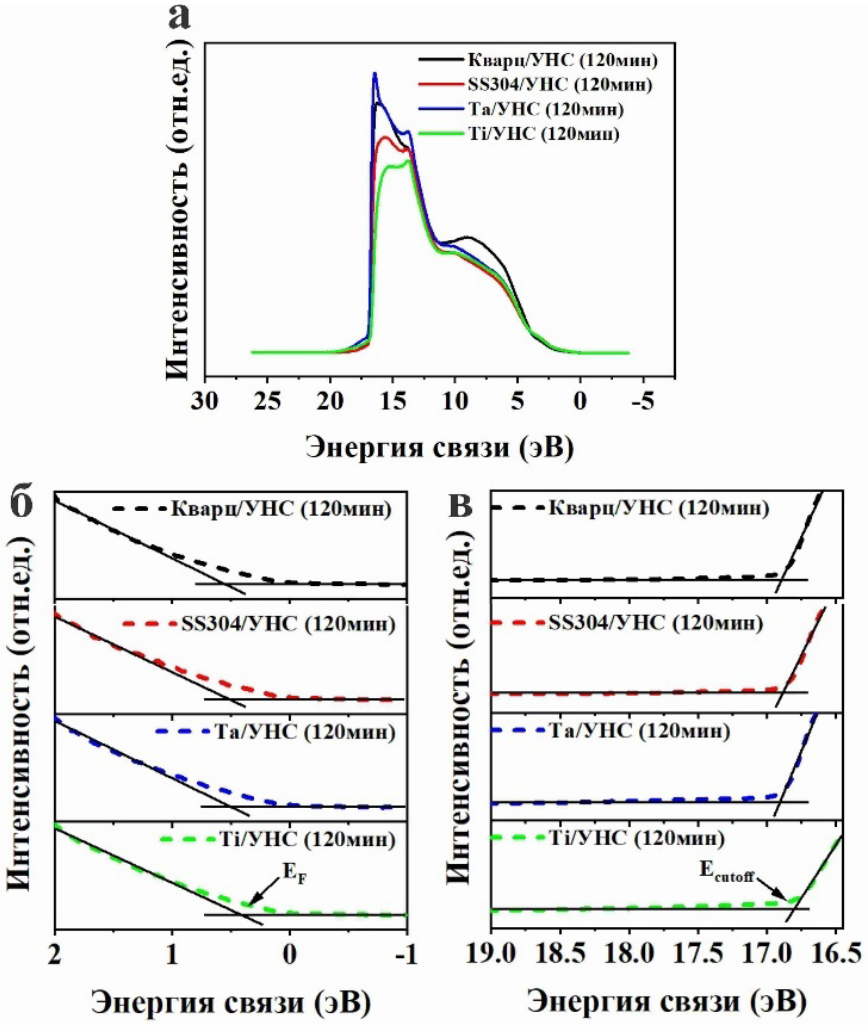


Рисунок 2.19 – (а) UPS УНС, выращенных в течение 120 минут на подложках из кварца, SS304, Ta и Ti. (б) UPS спектр в области края с указанным уровнем Ферми (E_F). (в) UPS спектр в области низкоэнергетического порога (E_{cutoff}), показывающий энергию начала

Зависимость отражательной способности от времени синтеза УНС носит нелинейный характер и определяется типом подложки. На начальных стадиях роста УНС, а также для исходных подложек, в спектрах отражения наблюдаются выраженные пики и минимумы, преимущественно в ультрафиолетовой области, что связано с собственными электронными переходами в материалах подложек и структурах УНС [126]. В целом отражательная способность уменьшается с увеличением времени роста, что указывает на формирование более плотного и толстого слоя УНС, способного эффективно поглощать свет [127]. Кроме того, химические модификации поверхности УНС, связанные с присутствием различных функциональных групп и типов химических связей (подтверждённых данными XPS), также могли вносить вклад в формирование наблюдаемых спектральных особенностей за счёт изменения электронной структуры и оптических свойств УНС [128]. В результате увеличения времени роста возрастает толщина и плотность УНС, что приводит к формированию более шероховатого слоя с повышенной эффективностью светопоглощения.

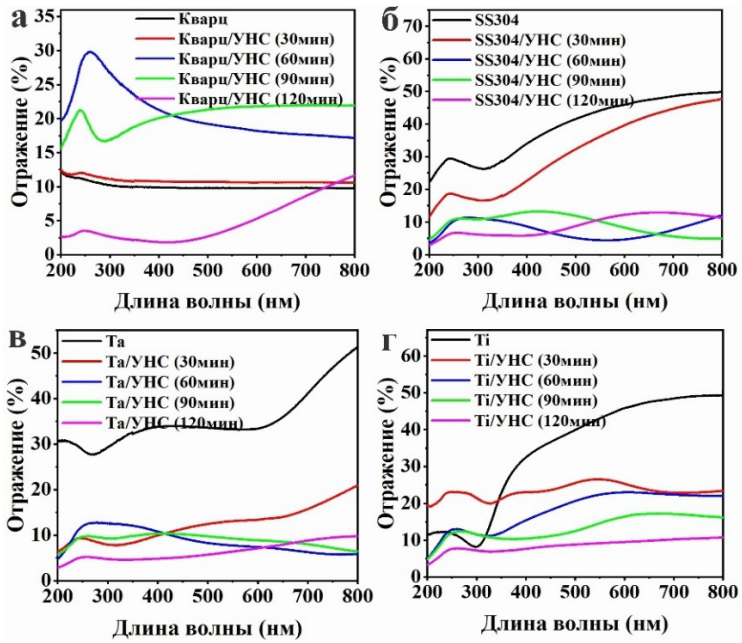


Рисунок 2.20 – UV-vis DRS спектры УНС, выращенных на подложках из (а) кварца, (б) SS304, (в) Ta и (г) Ti

2.3 Электрохимические свойства УНС

LSV для УНС, синтезированных при различной продолжительности роста, были измерены в темновых и освещённых условиях (рисунок 2.21). В целом темновой ток возрастает с увеличением времени синтеза. В случае кварцевых подложек омический контакт формировался с использованием медной ленты. Таким образом, несмотря на диэлектрическую природу кварца, данная конфигурация обеспечивала значения темнового тока, сопоставимые с металлическими подложками. Катодный ток увеличивается с 0,14 до 0,69 мА при увеличении времени синтеза с 30 до 90 мин, после чего снижается до 0,61 мА при 120 мин (рисунок 2.21а). Это указывает на то, что увеличение времени роста способствует формированию более развитых и электроактивных УНС. Возрастающая площадь поверхности (краевые области, шероховатость, неоднородности), обусловленная морфологией наностенок, играет ключевую роль в улучшении электрокаталитических свойств плёнок [129, 130]. Дальнейшее увеличение времени роста приводит к снижению тока, что может быть связано с чрезмерной упорядоченностью и утолщением УНС, сопровождающимися ухудшением электрохимической активности. Следует отметить, что освещение не оказывает существенного влияния на величину тока.

Для чистой подложки SS304 и образцов УНС, осаждённых в течение 30, 90 и 120 мин (рисунок 2.21б), как анодные, так и катодные токи остаются относительно низкими, что свидетельствует об ограниченной электрохимической активности. В то же время образцы УНС, синтезированные в течение 60 мин, демонстрируют увеличение как анодных, так и катодных токов в темновых и освещённых условиях, что указывает на улучшенные электрохимические характеристики, обусловленные формированием более активной поверхности.

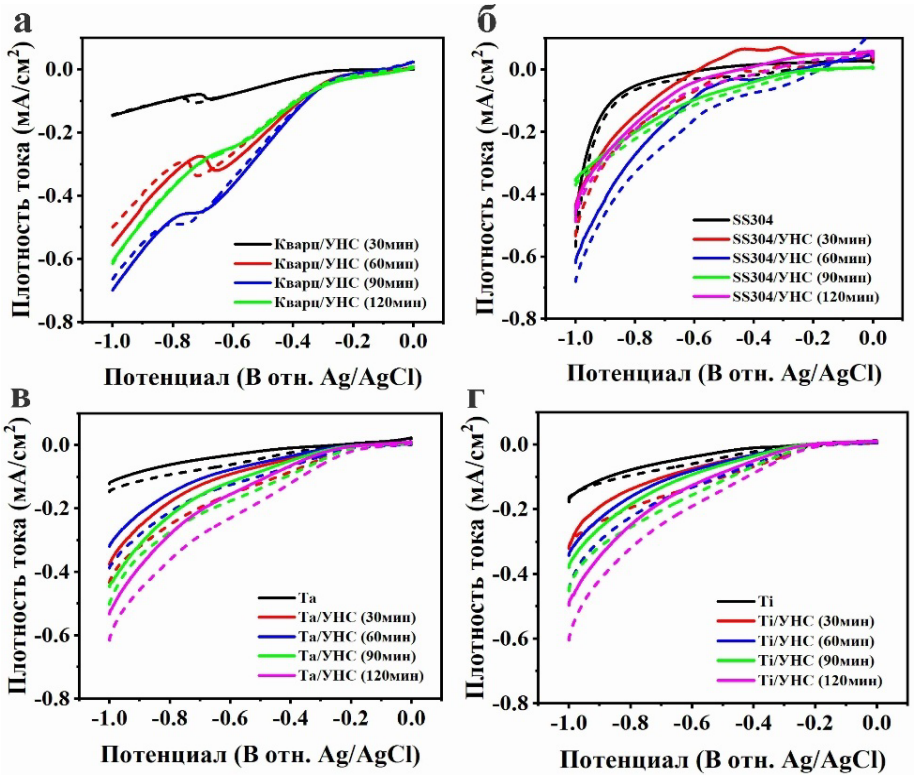


Рисунок 2.21 – LSV кривые, измеренные в темновых и световых условиях для УНС, полученных при различных временах роста на подложках: (a) кварц, (b) SS304, (c) Ta и (d) Ti (скорость сканирования – 10 мВ·с$^{-1}$). Сплошные линии соответствуют измерениям в темноте, пунктирные – при освещении

Для образцов на подложках Ta и Ti (рисунок 2.21в,г) наблюдается линейное увеличение катодного тока с ростом времени синтеза в диапазоне 30-120 мин. Это свидетельствует о более эффективном росте УНС без негативного влияния избыточного роста, вероятно, вследствие благоприятного взаимодействия между поверхностью Ti и наностенками, способствующего лучшему выравниванию и повышенной проводимости. Непрерывный рост тока подтверждает улучшение электрохимических свойств плёнок при увеличении времени синтеза, что согласуется с результатами СЭМ, демонстрирующими хорошо упорядоченные и плотные массивы УНС на подложках Ti [131]. Кроме того, под освещением ток смещается в более отрицательную область, что указывает на фотоиндуцированный перенос электронов для УНС на подложках Ta и Ti. Кривые LSV для УНС, выращенных на различных подложках при разных временах осаждения (рисунок 2.21), хорошо согласуются с кривыми циклической вольтамперометрии (CV), представленными на рисунке 2.22a-г.

На рисунке 2.23a-d представлены данные электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) и эквивалентные электрические схемы, использованные для аппроксимации экспериментальных данных с целью определения сопротивления на границе электрод-электролит. Для повышения точности аппроксимации вместо идеальных конденсаторов использовались элементы постоянной фазы (CPE). Элементы схемы включают: R_S – суммарное последовательное сопротивление, R_{ct} – сопротивление переноса заряда, CPE –

ёмкость электрохимического двойного слоя, W – элемент Варбурга. Значения R_S и R_{ct} приведены в таблице 2.9.

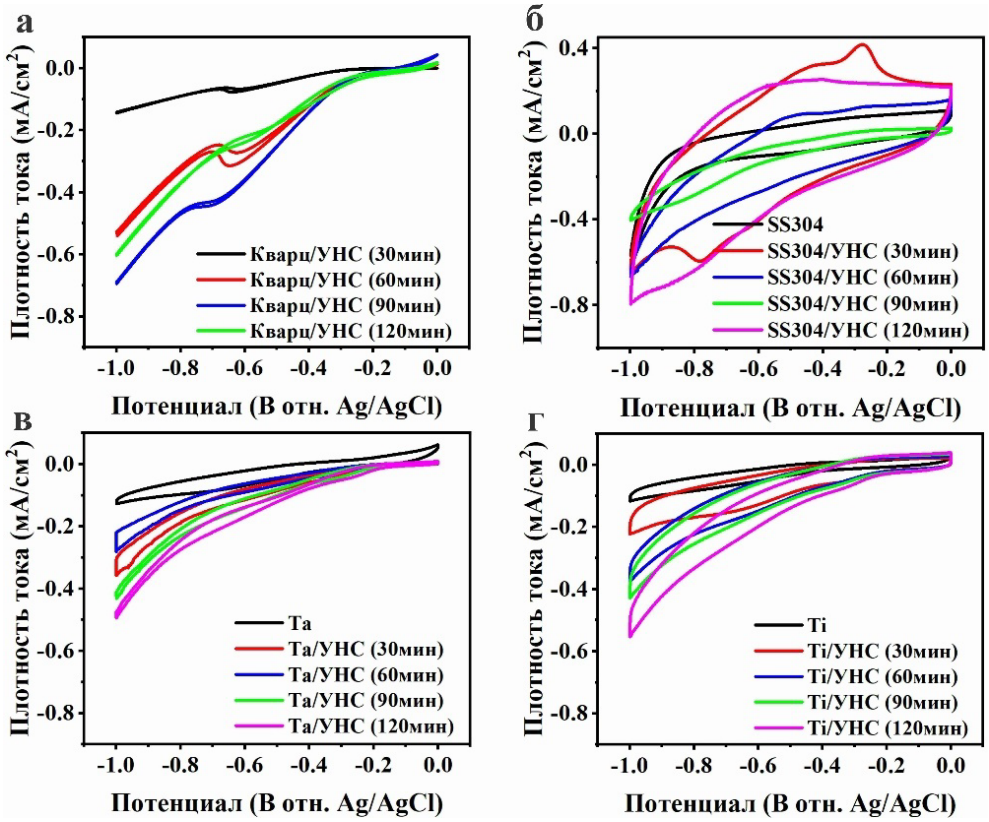


Рисунок 2.22 – CV кривые УНС, полученных при различных временах роста на подложках: (а) кварц, (б) SS304, (в) Ta и (г) Ti (скорость сканирования – 50 мВ·с$^{-1}$)

Сопротивление переноса заряда для чистой подложки SS304 составляет R_{ct} = 2618 ± 16 Ом (рисунок 2.23б, таблица 2.9). Среди образцов SS304 с УНС наибольшее значение R_{ct} (2856 ± 38 Ом) наблюдается при времени роста 90 мин, тогда как минимальное значение (1927 ± 27 Ом) характерно для образца, полученного за 60 мин. Для подложки Ta исходное значение R_{ct} составляет 9571 ± 48 Ом (рисунок 2.23в). После осаждения УНС в течение 30 мин сопротивление резко снижается до 2557 ± 22 Ом, затем возрастает до 3354 ± 24 Ом при 60 мин и вновь уменьшается до 2506 ± 27 Ом при 120 мин. Чистая подложка Ti характеризуется высоким сопротивлением переноса заряда (R_{ct} = 7789 ± 26 Ом, рисунок 2.23г).

С увеличением времени роста УНС R_{ct} постепенно уменьшается, достигая 2664 ± 33 Ом при 120 мин. Наблюдаемое снижение сопротивления, вероятно, связано с формированием дополнительных токопроводящих путей через поры и структурные дефекты покрытия. Значение R_S во всех образцах изменяется незначительно (~2-7 Ом), что указывает на минимальное влияние электролита на общее сопротивление системы. В связи с низкой адгезией УНС к кварцевым подложкам проведение ЭИС измерений для этих образцов оказалось невозможным [132].

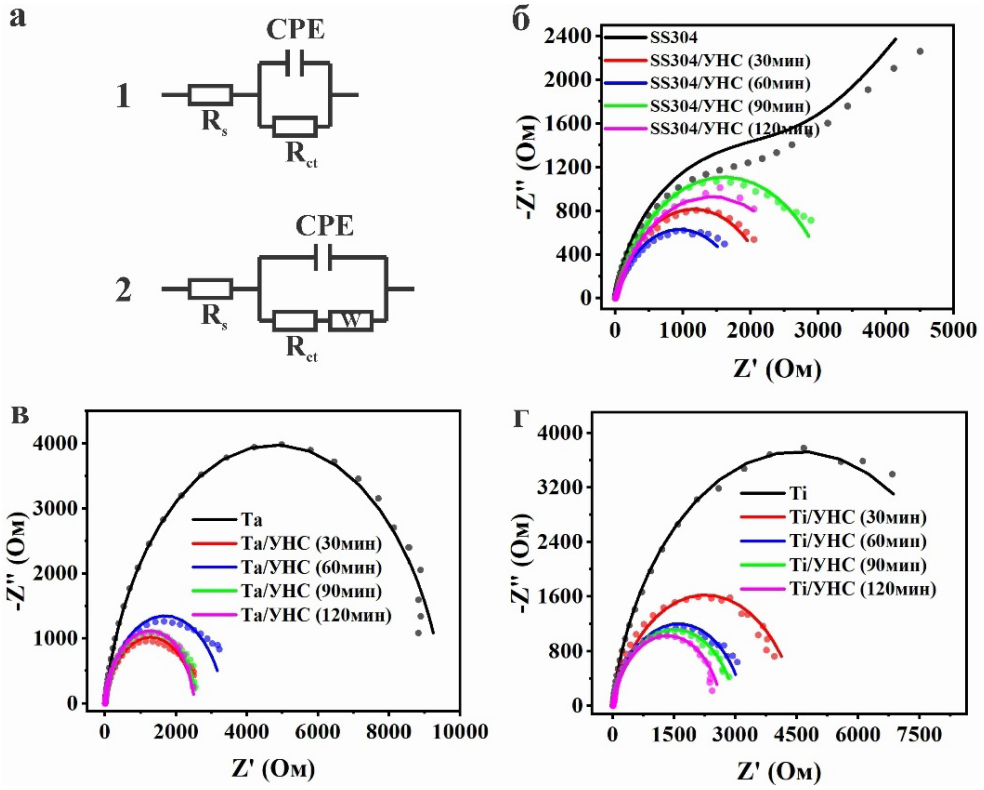


Рисунок 2.23 – (а) Схема эквивалентной цепи для измерений. ЭИС характеристики УНС, полученных при различных временах роста, на проводящих подложках: (б) SS304, (в) Ta и (г) Ti. Сплошные линии обозначают аппроксимирующие (подогнанные) кривые

Таблица 2.9. R_s, R_{ct} и выбранные модели эквивалентной цепи для УНС в зависимости от времени роста на проводящих подложках SS304, Ta и Ti

Образцы	R_s, (Ом)	R_{ct}, (Ом)	Модели эквивалентной цепи
SS304	2,67 ± 0,3	2618 ± 16	2
SS304/УНС (30 мин)	3,68 ± 0,2	2048 ± 28	1
SS304/УНС (60 мин)	3,18 ± 0,2	1927 ± 27	1
SS304/УНС (90 мин)	4,74 ± 0,2	2856 ± 38	1
SS304/УНС (120 мин)	3,82 ± 0,1	2833 ± 44	1
Ta	1,85 ± 0,2	9571 ± 48	1
Ta/УНС (30 мин)	4,87 ± 0,3	2557 ± 22	1
Ta/УНС (60 мин)	5,51 ± 0,3	3354 ± 24	1
Ta/УНС (90 мин)	6,01 ± 0,2	2574 ± 18	1
Ta/УНС (120 мин)	5,52 ± 0,2	2506 ± 27	1
Ti	2,77 ± 0,1	7789 ± 26	1
Ti/УНС (30 мин)	6,15 ± 0,4	4509 ± 34	1
Ti/УНС (60 мин)	6,02 ± 0,3	3212 ± 19	1
Ti/УНС (90 мин)	5,13 ± 0,2	3012 ± 21	1
Ti/УНС (120 мин)	6,65 ± 0,3	2664 ± 33	1

Выводы по разделу 2

Таким образом, в этом разделе, было выполнено сравнительное исследование УНС, синтезированных методом CCP-PECVD на кварцевых, SS304, Ta и Ti подложках, которое показало, что тип подложки оказывает существенное влияние на морфологию, структуру, степень графитизации, а также электронные и электрохимические свойства наностенок. Металлические подложки, особенно Ta и Ti, способствуют более интенсивному росту УНС с повышенной плотностью и толщиной стенок благодаря эффективному теплоотводу и возможной каталитической активности. УНС, выращенные на кварце, демонстрируют наибольшую степень упорядоченности графеноподобной структуры при увеличенном времени роста, что подтверждено результатами спектроскопии Рамана и XPS. Электрохимические исследования показали, что для кварцевых подложек катодный ток возрастает до 90 мин вследствие развития поверхностной морфологии, тогда как при 120 мин наблюдается снижение активности из-за переосаждения (вторичного роста УНС). УНС на SS304 проявляют пассивирующее действие, снижая ток по сравнению с чистой подложкой. В противоположность этому, УНС на Ta и Ti характеризуются устойчивым ростом катодного тока с увеличением времени осаждения, что указывает на эффективный рост и сильное взаимодействие с подложкой. Усиление фототока на подложках Ta и Ti дополнительно подтверждает перспективность УНС для фотоэлектрохимических применений. Полученные результаты подчёркивают важность выбора подложки при модификации наноструктурированных углеродных покрытий и могут быть использованы для оптимизации УНС в сенсорах, суперконденсаторах, фото- и электрокатализаторах, а также в других функциональных устройствах.

3. WO_3-МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ УНС ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОЙ РВВ

В последние годы оксиды переходных металлов привлекли значительное внимание в качестве экономически выгодных альтернатив благородным металлам для РВВ. Среди широкого спектра исследуемых материалов особое внимание уделяется оксидам никеля [133, 134], железа [135, 136], кобальта [137, 138] и вольфрама [139, 52, 140]. В частности, WO_3 выделяется благодаря своей исключительной коррозионной стойкости в кислых средах, нетоксичности и низкой стоимости. Его высокая распространённость и доступность по сравнению с благородными металлами делают WO_3 привлекательным компонентом для создания экономичных и долговечных катализаторов [141–143]. Однако практическое применение чистого WO_3 ограничено его низкой собственной электропроводностью и недостаточным числом доступных поверхностно-активных центров [144]. Для преодоления этих недостатков применяются различные подходы, включая управление морфологией и кристаллической структурой, легирование гетероатомами, а также создание гибридных композитов с углеродными и графеновыми подложками, обеспечивающими высокую удельную поверхность и эффективный перенос заряда.

В литературе описан ряд успешных подходов к модификации WO_3. Так, Rajalakshmi и соавт. разработали трёхмерный гибкий электрод CC/WO_3/GR, состоящий из гексагональных наностержней WO_3 и восстановленного графена на углеродной ткани, который демонстрировал низкое перенапряжение 64 мВ в 0,5 M H_2SO_4 [145]. В другой работе [146] показано, что тонкая настройка морфологии и структуры WO_3 существенно повышает его собственную каталитическую активность. Кроме того, оксиды вольфрама с контролируемой концентрацией кислородных вакансий были синтезированы путём регулирования атмосферы пиролиза при термическом разложении гидрата аммония вольфрамата, при этом была выявлена сильная корреляция между каталитическими характеристиками и содержанием кислородных вакансий [147]. Более того, гибридные наноструктуры W_2C/WO_x, осаждённые на вертикальные графеновые наностенки (GNWs), продемонстрировали высокую стабильность и заметный рост тока при хроноамперометрических измерениях [52].

Несмотря на достигнутые успехи, каталитическая активность и долговечность большинства безблагороднометалльных материалов на основе WO_3 всё ещё уступают традиционным катализаторам на основе благородных металлов. Поэтому разработка новых гибридных структур с повышенной электропроводностью и большей плотностью активных центров остаётся важной задачей на пути к созданию практически применимых высокоэффективных электрокатализаторов РВВ.

По сравнению с традиционными углеродными носителями, такими как углеродная ткань или графен, вертикально ориентированные УНС обладают рядом существенных преимуществ. Их трёхмерная открытая архитектура обеспечивает прямые пути переноса электронов от активных центров к

проводящей подложке, минимизируя межфазное сопротивление. Вертикально ориентированные стенки формируют взаимосвязанные каналы, которые облегчают проникновение электролита и эффективное удаление выделяющихся пузырьков водорода, снижая локальные ограничения массопереноса. Кроме того, УНС, выращенные непосредственно на титановой фольге, образуют безсвязочное и механически прочное каркасное покрытие с высокой адгезией, что повышает долговременную структурную стабильность в условиях РВВ. Эти особенности делают УНС особенно подходящими в качестве проводящего каркаса для осаждения WO_3 [148–150].

В данной работе в качестве альтернативы традиционным катализаторам на основе благородных металлов был получен композитный электрод Ti/УНС/WO_3. WO_3 осаждали методом ВЧ-магнетронного распыления на УНС. УНС обладают высокой удельной поверхностью, отличной электропроводностью и хорошей совместимостью с соединениями переходных металлов, что делает их эффективным каркасом для осаждения WO_3 [151, 152]. Синергетический эффект между проводящей матрицей УНС и каталитически активными центрами WO_3 существенно ускоряет кинетику РВВ и обеспечивает характеристики, сопоставимые с катализаторами на основе благородных металлов.

3.1 Экспериментальная часть и методики исследования УНС/WO_3

УНС были синтезированы на предварительно очищенной титановой фольге (Ti, чистота 99,9%, толщина 50 мкм) методом CCP-PECVD (рисунок 2.1). Методика синтеза подробно описана в разделе 2.1. Процесс осуществлялся при температуре подложки 650 °C и рабочем давлении 10^{-2} Торр. Реакционная газовая смесь состояла из CH_4, H_2 и Ar с расходами 15:10:15 sccm соответственно. Рост УНС инициировался плазменным разрядом (RF, 13,56 МГц) мощностью 35 Вт после предварительной обработки подложки в аргоновой плазме в течение 10 мин. Контролируемое охлаждение в инертной атмосфере использовалось для минимизации термических напряжений.

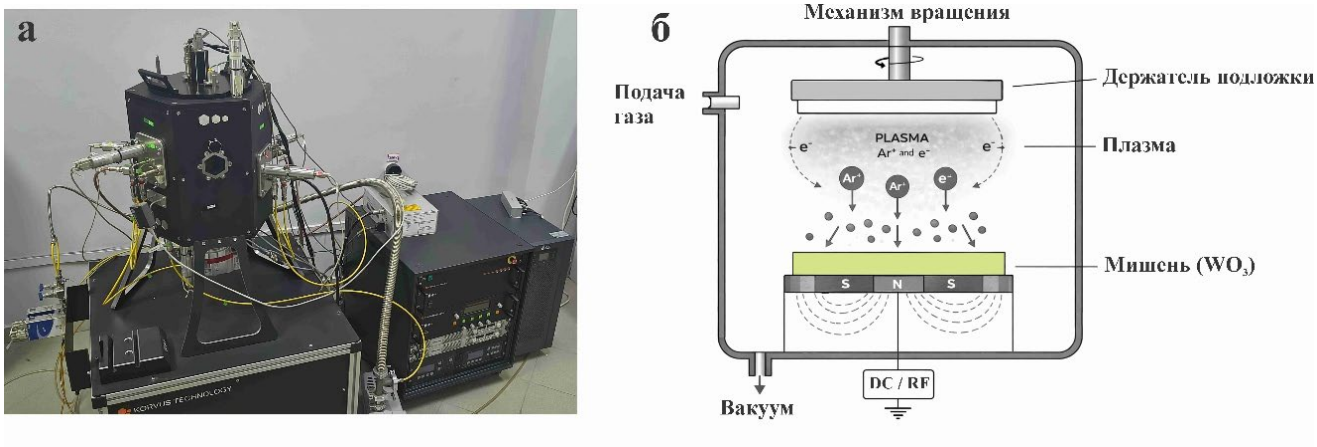


Рисунок 3.1 – (а) Внешний вид установки и (б) схема процесса магнетронного распыления мишени WO_3

После синтеза УНС их поверхность была модифицирована оксидом вольфрама (WO_3) методом RF-магнетронного распыления с использованием установки HEX-L (Korvus Technology) (рисунок 3.1).

В качестве мишени применялся высокочистый WO_3 (99,9 %, Kurt J. Lesker Company). Осаждение проводилось в атмосфере аргона при расходе газа 30 sccm и рабочем давлении 8 мТорр. Мощность ВЧ-разряда составляла 100 Вт (генератор SEREN R301). Для обеспечения равномерности покрытия подложки вращались со скоростью 10 об/мин, температура держателя подложек поддерживалась на уровне 200 °C. Время осаждения составляло 30 мин. Тонкие плёнки WO_3 осаждались на подложки Ti/УНС с контролем скорости роста с использованием кварцевого кристаллического микровеса (QCM). Скорость осаждения составляла 0,31 $Å \cdot c^{-1}$, что обеспечивало формирование плёнок толщиной около 56 нм за 30 мин. Для повышения кристалличности полученные плёнки WO_3 подвергались термическому отжигу в кварцевой трубчатой печи при температуре 450 °C в течение 4 ч в воздушной атмосфере. Суммарная масса электрода (Ti/УНС/WO_3) составляет приблизительно 21,3 $мг \cdot см^{-2}$.

Морфология образцов была исследована с использованием двухлучевого фокусированного ионного пучка СЭМ (Helios 5CX, Thermo Fisher Scientific). Топография поверхности и количественные параметры шероховатости определялись методом АСМ (Solver Spectrum NT-MDT), работающей в полуконтактном режиме с использованием кремниевых зондов NSG01 (радиус острия 10 нм, резонансная частота 170 кГц). Структурная упорядоченность и колебательные характеристики материалов исследовались методом Рамановской спектроскопии (Solver Spectrum NT-MDT, возбуждение 473 нм), тогда как кристаллические фазы и структура решётки определялись методом XRD (Rigaku SmartLab, излучение Cu Kα, λ = 1,5406 Å). Элементный состав и химические состояния поверхности дополнительно анализировались методом XPS (NEXSA, Thermo Scientific), оснащённой монохроматическим источником Al Kα (1486,6 эВ).

Анализ методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводился на микроскопе JEOL JEM-1400Plus при ускоряющем напряжении 80 кВ. Для подготовки образцов к ПЭМ покрытие УНС/WO_3, выращенное на титановой подложке, аккуратно соскабливалось и диспергировалось в изопропаноле. Полученная суспензия подвергалась ультразвуковой обработке в течение 10 мин для улучшения однородности распределения. Затем аликвота дисперсии наносилась на медную сетку ПЭМ с помощью пипетки и высушивалась при комнатных условиях перед проведением измерений.

In situ рамановские измерения проводились последовательно: на воздухе (исходное состояние), в электролите 0,5 M H_2SO_4, а также при приложении катодных потенциалов с использованием электрохимической ячейки Metrohm, подключённой к портативному потенциостату SPELEC. В качестве электрода сравнения использовался Ag/AgCl (3 M KCl), а противоэлектрода – платиновая сетка. Образцы Ti/WO_3, Ti/УНС и Ti/УНС/WO_3 применялись в качестве рабочих электродов. Раман-спектры регистрировались при приложенных потенциалах 0,05; -0,15 и -0,35 В относительно обратимого водородного электрода. После

электрохимических измерений электроды тщательно промывались дистиллированной водой, высушивались и повторно исследовались на воздухе. Для Рамановского возбуждения применялся лазер с длиной волны 473 нм и мощностью 0,8 мВт, сфокусированный на поверхности электрода, погружённого в электролит на глубину около 1 мм. Каждый спектр регистрировался при времени интеграции 100 с с усреднением по трём накоплениям.

Электрохимические характеристики электродов оценивались с использованием потенциостата CorrTest CS310S в стандартной трёхэлектродной ячейке при комнатной температуре. В качестве электрода сравнения использовался Ag/AgCl (3 M KCl), а противоэлектрода – платиновая сетка. Подготовленные электроды (Ti/WO_3, Ti/УНС и Ti/УНС/WO_3) использовались в качестве рабочих электродов без применения связующего, поскольку УНС и слой WO_3 обладали достаточной адгезией к титановым подложкам. Все измеренные потенциалы пересчитывались к шкале обратимого водородного электрода согласно уравнению Нернста.

Метод LSV проводился в растворе 0,5 M H_2SO_4 (pH ≈ 0,67), при этом значение pH измерялось с использованием pH-метра 949 (Metrohm), в диапазоне потенциалов от 0,2 до -0,3 В (отн. RHE) при скорости развертки 10 мВ·$с^{-1}$. Электрохимическая активация осуществлялась методом циклической вольтамперометрии (CV) в диапазоне от 0,2 до -0,3 В при скорости 50 мВ·$с^{-1}$ в течение 50 циклов. Геометрическая площадь всех рабочих электродов составляла 1 $см^2$. Для всех поляризационных кривых проводилась iR-компенсация с учётом сопротивления раствора, определённого в высокочастотной области спектров электрохимического импеданса (ЭИС).

Измерения методом ЭИС проводились при потенциале 0,24 В (отн. RHE) в диапазоне частот от 100 кГц до 0,1 Гц при амплитуде переменного сигнала 10 мВ. Сопротивление переноса заряда (R_{ct}) определялось путём аппроксимации диаграмм Найквиста с использованием эквивалентной схемы, включающей сопротивление раствора (R_s), R_{ct} и элемент постоянной фазы (CPE), учитывающий неидеальное ёмкостное поведение.

Электрохимически активная площадь поверхности (ECSA) определялась по ёмкости двойного электрического слоя (C_{dl}), полученной из данных циклической вольтамперометрии в нефарадеевской области потенциалов 0,05-0,15 В (отн. RHE). Кривые CV регистрировались при скоростях развертки 20, 40, 60, 80, 100 и 120 мВ·$с^{-1}$. Значение C_{dl} определялось по наклону линейной зависимости плотности ёмкостного тока ($\Delta j/2$) от скорости развертки (ν). ECSA рассчитывалась по соотношению $ECSA = C_{dl}/C_s$, где C_{dl} – емкость двойного слоя, а C_s – удельная емкость. В данной работе значение C_s было принято равным 40 мкФ/$см^2$. Поскольку для всех электродов предполагалась постоянная удельная емкость (C_s = 40 мкФ/$см^2$), рассчитанные значения ECSA следует рассматривать как сравнительные, а не абсолютные.

Частота оборота активных центров (TOF) рассчитывалась при перенапряжении -100 мВ (отн. RHE) по формуле: $TOF = (j \cdot A \cdot N_A)/(2F \cdot ECSA \cdot N_s)$, где j – плотность тока при -100 мВ (отн. RHE), A – геометрическая площадь электрода ($см^2$), N_A – число Авогадро ($6{,}022 \times 10^{23}$ $моль^{-1}$), F – постоянная

Фарадея (96485 Кл·моль$^{-1}$), ECSA – электрохимически активная площадь поверхности (см^2), N_s – поверхностная плотность активных центров (≈10^{15} центров·см$^{-2}$). Множитель 2 учитывает участие двух электронов в образовании одной молекулы водорода в РВВ.

3.2 Морфологические, структурные и химические свойства WO_3-модифицированных УНС

Для оценки влияния морфологии электродов на их электрохимическое поведение были проведены исследования методами СЭМ и АСМ (рисунок 3.2-3.6).

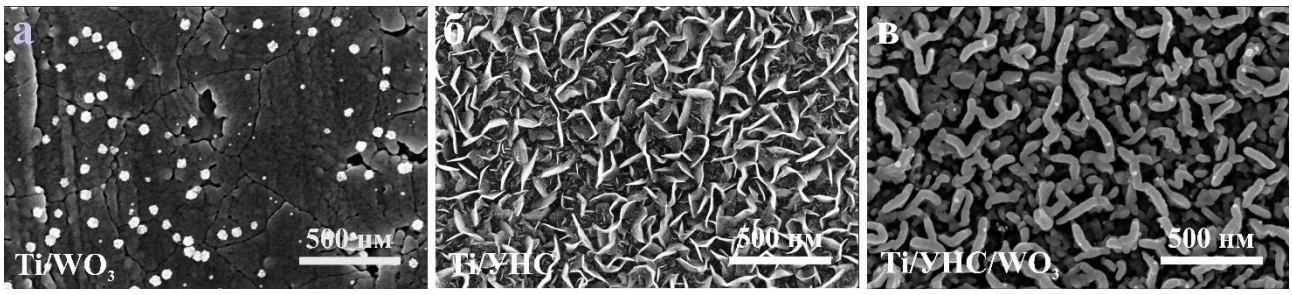


Рисунок 3.2 – СЭМ изображения образцов: (а) Ti/WO_3, (б) Ti/УНС и (в) Ti/УНС/WO_3

СЭМ-изображения исходного образца Ti/WO_3 демонстрируют относительно гладкую поверхность с мелкозернистой морфологией (рисунок 3.2а). Покрытие формирует компактную плёнку с ограниченной пористостью. Картирование по данным ЭДС подтверждает однородное распределение элементов W и O по поверхности титановой подложки, что указывает на формирование сплошного слоя WO_3 без заметной агломерации (рисунок 3.3). Осаждение УНС на титановую подложку (Ti/УНС) приводит к формированию вертикально ориентированных углеродных стенок (рисунок 3.2б). Их острая ребристая структура обеспечивает высокую удельную поверхность и большое количество реакционно-активных центров. Открытые межстеночные каналы способствуют эффективному доступу электролита и быстрому удалению газообразных продуктов реакции [148]. Вертикальная ориентация УНС также формирует проводящий путь от поверхности к подложке, облегчая перенос заряда в процессе РВВ.

Элементное картирование подтверждает равномерное присутствие углерода по всей поверхности образца (рисунок 3.4). Нанесение оксида вольфрама на УНС (Ti/УНС/WO_3, рисунок 3.2в) приводит к частичному сглаживанию текстуры наностенок за счёт конформного покрытия WO_3, при этом сохраняется пористая сетчатая архитектура. Анализ методом ЭДС демонстрирует одновременное присутствие и однородное пространственное распределение элементов Ti, C, O и W, что подтверждает успешное формирование композитного электрода Ti/УНС/WO_3.

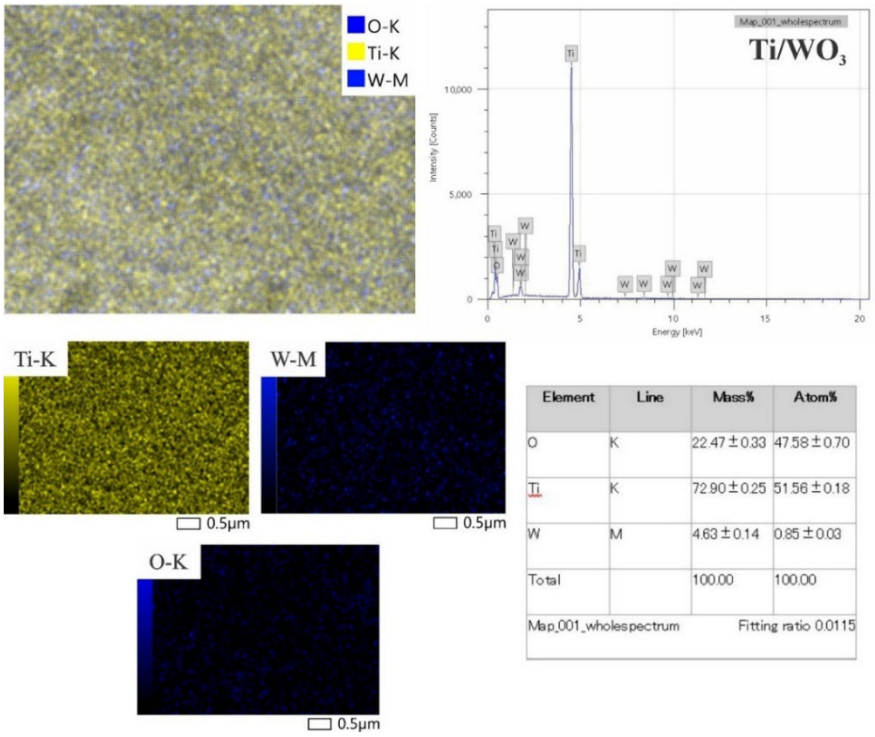


Рисунок 3.3 – Элементное картирование и спектр СЭМ-ЭДС для электрода Ti/WO_3. Масштабная линейка: 0,5 мкм

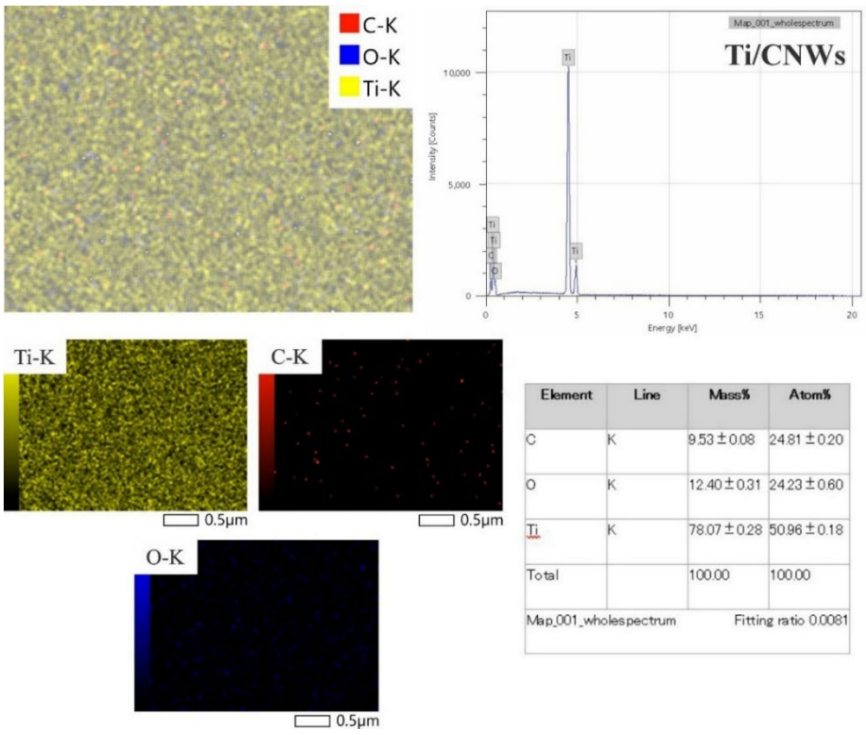


Рисунок 3.4 – Элементное картирование и спектр СЭМ-ЭДС для электрода Ti/УНС. Масштабная линейка: 0,5 мкм

Снижение относительного содержания углерода после осаждения WO_3 дополнительно указывает на частичное покрытие наностенок оксидным слоем (рисунок 3.5). Такое пространственное распределение WO_3 обеспечивает

высокую плотность каталитически активных центров при сохранении высокой электропроводности углеродного каркаса, что способствует снижению сопротивления переноса заряда [52].

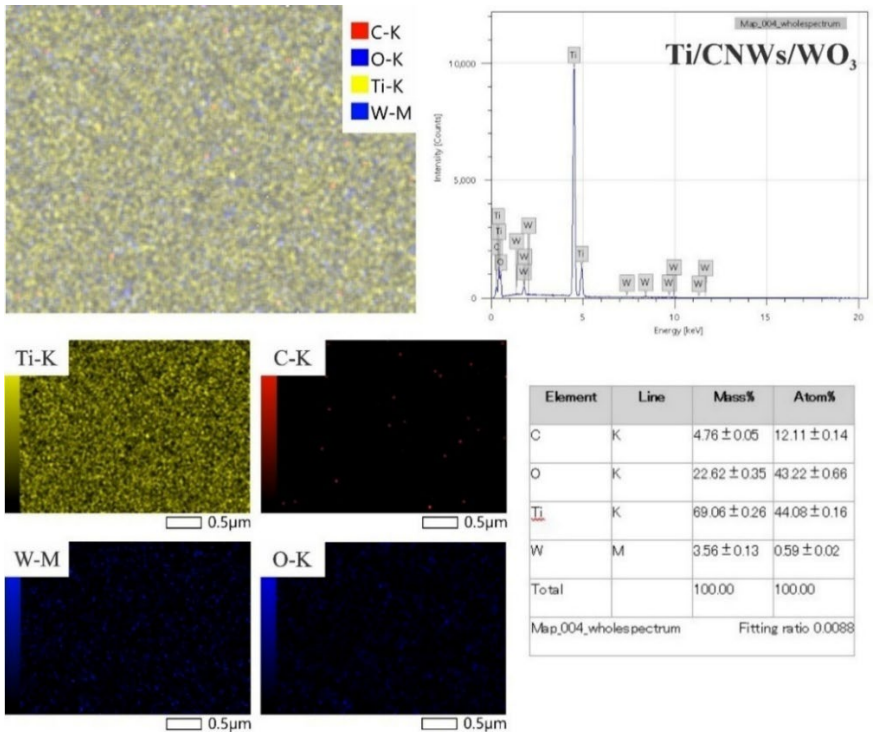


Рисунок 3.5 – Элементное картирование и спектр СЭМ-ЭДС для электрода Ti/УНС/WO_3. Масштабная линейка: 0,5 мкм

Результаты АСМ (рисунок 3.6 и таблица 3.1) дополнительно подтверждают указанные топографические изменения. Образец Ti/УНС (рисунок 3.6б) характеризуется наибольшими значениями шероховатости ($R_a \approx$ 28,98 нм, $R_z \approx$ 278,79 нм), что согласуется с вертикально ориентированной структурой наностенок. После осаждения WO_3 (рисунок 3.6в) наблюдается снижение этих параметров ($R_a \approx$ 18,59 нм, $R_z \approx$ 166,89 нм), что указывает на сглаживание наиболее выступающих элементов при сохранении развитой поверхности.

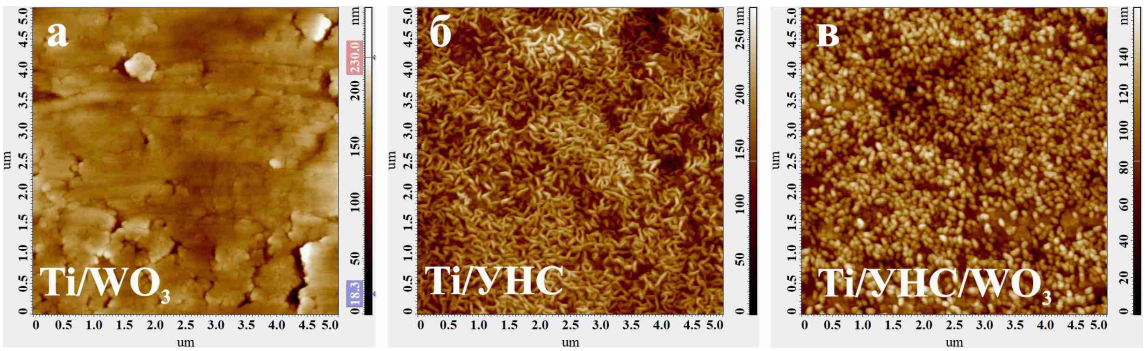


Рисунок 3.6 – АСМ изображения образцов: (а) Ti/WO_3, (б) Ti/УНС и (в) Ti/УНС/WO_3

Таблица 3.1. Параметры шероховатости поверхности для различных электродов

Образцы	Средняя шероховатость, R_a, нм	Пиковая шероховатость, R_z, нм	Среднеквадратичная шероховатость, R_{ms}, нм
Ti/WO_3	~13,06	~273,93	~18,07
Ti/УНС	~28,98	~278,79	~35,36
$Ti/УНС/WO_3$	~18,59	~166,89	~22,72

Анализ методом ПЭМ исходно синтезированного электрода $Ti/УНС/WO_3$ (рисунок 3.7а) выявляет смятую, перекрывающуюся листоподобную морфологию на наноуровне. Соответствующая электронограмма (рисунок 3.7б) демонстрирует отдельные дифракционные пятна на диффузном фоне, что указывает на наличие кристаллических областей наряду с разупорядоченной матрицей и согласуется с композитной морфологией $УНС/WO_3$.

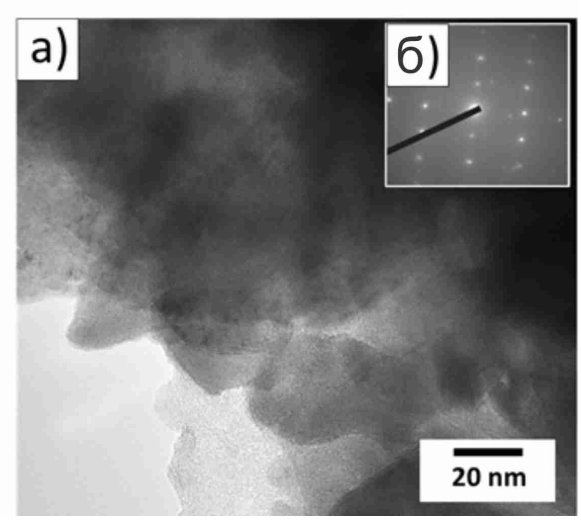


Рисунок 3.7 – (а) ПЭМ-изображение и (б) электронограмма SAED исходно полученного электрода $Ti/УНС/WO_3$

Для изучения структурных особенностей, фазового состава и межфазных взаимодействий в синтезированных электродах была проведена Рамановская спектроскопия (рисунок 3.8а). На рисунке 3.8а представлены спектры образцов Ti/WO_3, Ti/УНС и композитного электрода $Ti/УНС/WO_3$, а количественные параметры пиков приведены в таблицах 3.2 и 3.3.

Раман спектр Ti/WO_3 характеризуется наличием мод изгиба O-W-O при 273 и 330 $см^{-1}$, а также мод растяжения O-W-O при 716 и 809 $см^{-1}$ (таблица 3.2). Высокая резкость данных полос свидетельствует о хорошей кристалличности WO_3 и соответствует моноклинной фазе оксида вольфрама [153, 154].

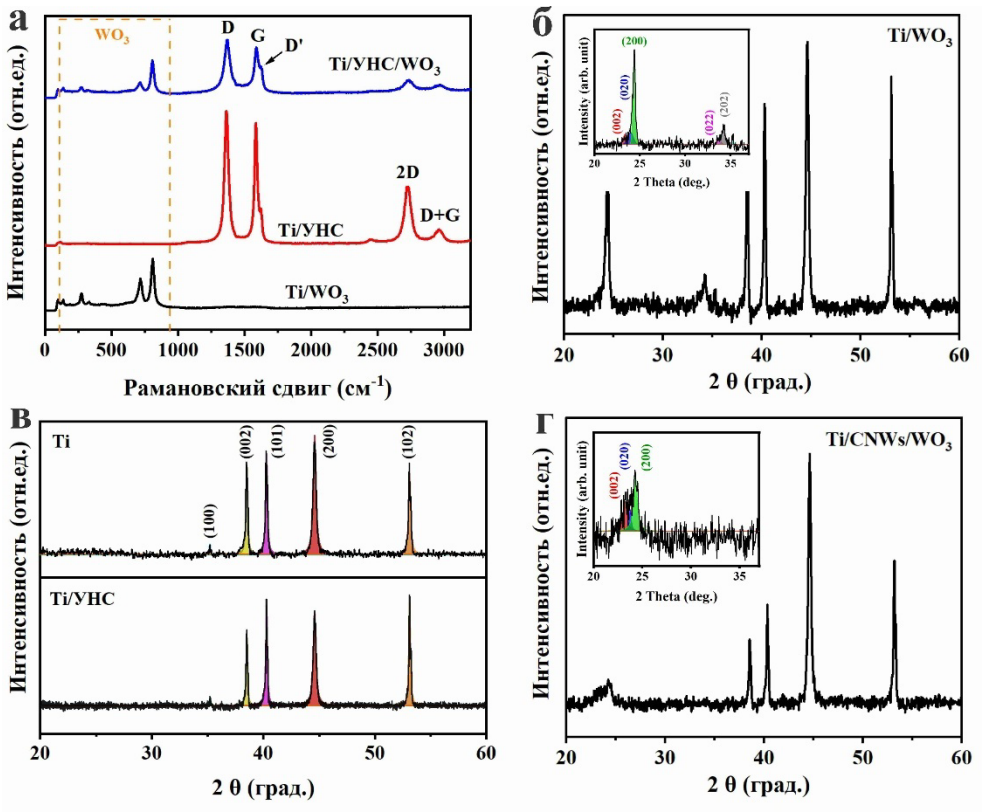


Рисунок 3.8 – (а) Раман спектры электродов и XRD для электродов (б) Ti/WO_3, (в) Ti и Ti/УНС, (г) $Ti/УНС/WO_3$

Таблица 3.2. Параметры Раман пиков для образцов Ti/WO_3 и $Ti/УНС/WO_3$

	Ti/WO_3	$Ti/УНС/WO_3$
O-W-O мод изгиба	273,08; 330,23	272,37; 321,87
O-W-O мод растяжения	716,25; 809,06	714,11; 807,6

В спектре композита $Ti/УНС/WO_3$ наблюдается аналогичный набор колебательных мод при несколько смещённых положениях (272, 322, 714 и 808 $см^{-1}$, таблица 3.2), что также указывает на формирование моноклинной структуры WO_3.

Для образцов Ti/УНС и $Ti/УНС/WO_3$ отчётливо проявляются характерные полосы, связанные с углеродными структурами. Полоса D обусловлена дыхательной модой ароматических колец (A_1g) и отражает концентрацию дефектов в вертикально ориентированных УНС [155, 156]. Полоса G (мода E_2g) соответствует колебаниям растяжения связей C=C в sp^2-гибридизованном углероде [157, 113]. Полоса D′, проявляющаяся в виде высокочастотного плеча полосы G, активируется дефектами и указывает на вклад рассеяния, связанного с границами и беспорядком в структуре [79]. Обертонные и комбинационные полосы (2D и D+G) характерны для графеноподобных углеродных материалов [158].

Сравнение спектров Ti/УНС и $Ti/УНС/WO_3$ (рисунок 3.8а; таблица 3.2-3.3) выявляет существенные изменения углеродных мод после нанесения WO_3. Все основные полосы (D, G, D′, 2D и D+G) смещаются в область более высоких

волновых чисел, при этом наблюдается значительное уширение полос (например, FWHM полосы G увеличивается с 25,21 до 45,82 $см^{-1}$, а полосы D – с 35,17 до 55,68 $см^{-1}$).

Таблица 3.3. Параметры Раман пиков для электродов Ti/УНС и Ti/УНС/WO_3

	Ti/УНС	Ti/УНС/WO_3
G пик ($см^{-1}$)	1585,74	1590,62
D пик ($см^{-1}$)	1364,49	1369,79
D' пик ($см^{-1}$)	1622,91	1627,13
2D пик ($см^{-1}$)	2727,86	2733,39
D + G пик ($см^{-1}$)	2962,19	2963,21
FWHM G ($см^{-1}$)	25,21	45,82
FWHM D ($см^{-1}$)	35,17	55,68
FWHM D’ ($см^{-1}$)	18,32	20,11
I_D/I_G	1,09	1,13
$I_{D'}/I_G$	0,33	0,66
I_{2D}/I_G	0,51	0,43
Степень графитизации	37,08	39,5

Изменения соотношений интенсивностей также указывают на рост дефектности структуры: отношение I_D/I_G увеличивается с 1,09 до 1,13, тогда как $I_{D'}/I_G$ возрастает почти вдвое – с 0,33 до 0,66, что свидетельствует о формировании дополнительных локальных дефектов [159]. Одновременно наблюдается снижение отношения I_{2D}/I_G с 0,51 до 0,43, что указывает на уменьшение вклада более упорядоченных графитоподобных доменов [160].

В целом эволюция Рамановских спектров, проявляющаяся в уширении полос, усилении дефектно-активируемых мод и их смещении в область более высоких частот, свидетельствует о модификации структуры УНС при взаимодействии с WO_3. Наблюдаемое смещение углеродных колебательных мод может быть связано с формированием интерфейса между УНС и WO_3, сопровождающегося возникновением механических напряжений и межфазным электронным взаимодействием (а также возможным образованием тонкого слоя карбида вольфрама в процессе термического отжига) в приповерхностной области [161].

Кристаллическая структура и фазовый состав электродов Ti, Ti/WO_3, Ti/УНС и Ti/УНС/WO_3 были исследованы методом XRD (рисунок 3.8(б-г)). Исходная титановая подложка (рисунок 3.8в) характеризуется интенсивными дифракционными пиками при $2\theta \approx 35{,}2°$, 38,48°, 40,24° и 53,08°, которые индексируются как отражения от плоскостей (100), (002), (101) и (102) гексагональной фазы α-Ti (карта JCPDS № 00-001-1197). Дифракционная особенность, наблюдаемая при $2\theta \approx 44{,}6°$, относится к отражению от плоскости (200) кубической β-фазы Ti (карта JCPDS № 01-079-6208), которая иногда присутствует в коммерчески доступной титановой фольге. После роста УНС (рисунок 3.8в) дифракционная картина по-прежнему определяется отражениями

гексагональной α-Ti и кубической β-Ti с теми же положениями пиков. Следует отметить, что отчетливое графитоподобное отражение (002) в области ~26° не наблюдается. Отсутствие данного пика указывает на то, что УНС обладают слабоупорядоченной турбостратической структурой с малыми размерами когерентных областей, что является типичным для УНС, полученных методом PECVD [162]. Тем не менее, наличие и качество УНС подтверждаются результатами Рамановской спектроскопии, рассмотренными выше.

Для электрода Ti/WO_3 (рисунок 3.8б) в диапазоне 2θ = 20-35° появляются дополнительные отражения, характерные для моноклинной фазы WO_3 [163]. Наиболее информативным структурным признаком является хорошо разрешённый триплет при 23,28°, 23,92° и 24,39°, который индексируется как отражения от плоскостей (002), (020) и (200) и указывает на формирование высококристаллического и стехиометрического слоя WO_3 (карта JCPDS № 01-083-0950) [164]. Дополнительные отражения при 33,62° (022) и 34,29° (202) дополнительно подтверждают моноклинную структуру и отсутствие примесных фаз [165]. Электрод Ti/УНС/WO_3 (рисунок 3.8г) демонстрирует дифракционные особенности, соответствующие гексагональной фазе α-Ti, кубической фазе β-Ti и моноклинной фазе WO_3. Наиболее интенсивным является отражение (200) при 2θ = 24,31°, что указывает на предпочтительную ориентацию кристаллитов WO_3 вдоль направления (200). Уширение данного пика использовалось для оценки размера кристаллитов по уравнению Шеррера: $D = K\lambda / (\beta\cos\theta)$, где D – размер кристаллита, K – коэффициент формы (обычно принимаемый равным 0,9), λ – длина волны рентгеновского излучения (1,5406 Å), β – полная ширина на полувысоте (FWHM) в радианах, θ – угол Брэгга [166]. Размер кристаллитов, рассчитанный по пику (200), составляет 32,6 нм.

XPS была использована для определения химического состава поверхности и природы химических связей в электродах Ti/УНС и Ti/УНС/WO_3 (рисунок 3.9). Обзорные XPS спектры (рисунок 3.9а) демонстрируют выраженные сигналы линий C 1s, O 1s и W 4f, что подтверждает наличие УНС и оксида вольфрама на поверхности образцов. Количественный анализ (таблица 3.4) показывает, что после осаждения WO_3 на УНС поверхность существенно обогащается кислородом и вольфрамом: содержание O 1s возрастает с 4,45 до 50,42 ат.%, появляется вклад W 4f на уровне 14,68 ат.%, тогда как доля углерода (C 1s) уменьшается с 95,55 до 34,90 ат.%. Эти изменения свидетельствуют об эффективном покрытии УНС слоем WO_3.

Таблица 3.4. Атомные концентрации элементов по данным XPS, %

	Ti/УНС	Ti/УНС/WO_3
C 1s	95,55	34,9
O 1s	4,45	50,42
W4f	0	14,68

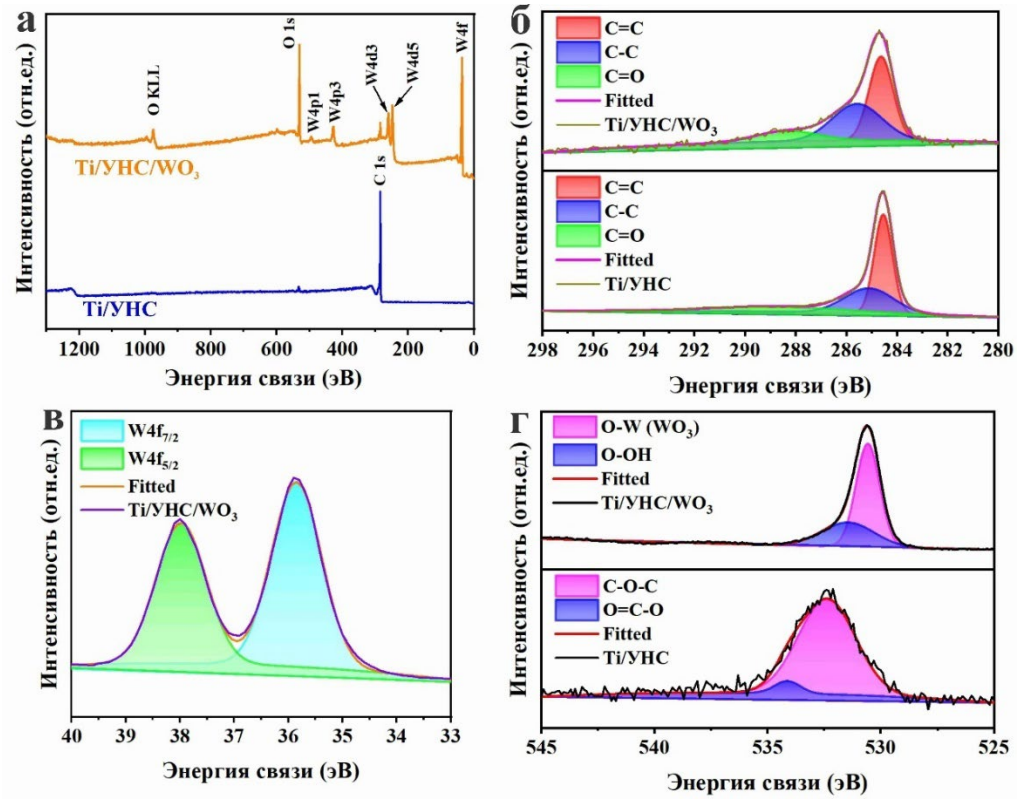


Рисунок 3.9 – (а) Обзорный XPS спектр электродов. Высокоразрешённые деконволюированные XPS спектры: (б) линии C 1s для образцов Ti/УНС и Ti/УНС/WO_3; (в) линии W4f для образца Ti/УНС/WO_3; (г) линии O 1s для образцов Ti/УНС и Ti/УНС/WO_3

Спектры высокого разрешения линии C 1s для Ti/УНС и Ti/УНС/WO_3 были разложены на три компоненты (рисунок 3.9б и таблица 3.5), соответствующие различным типам химических связей углерода. Основной пик при ~284,5-284,6 эВ отнесён к связям C=C (sp^2-гибридизованный углерод), что указывает на сохранение графитоподобного каркаса УНС после модификации WO_3 [167]. Компонента при ~285,1-285,5 эВ соответствует связям C-C в дефектных sp^3-подобных областях, отражая наличие нарушений решётки и аморфных участков [168]. Высокоэнергетическая компонента при ~288,3-288,6 эВ связана с функциональными группами C=O (карбонильные группы) на поверхности УНС [169].

Таблица 3.5. Деконволюция XPS линии C 1s для Ti/УНС и Ti/УНС/WO_3

Образцы	Химическое состояние	Положение пика (эВ)	Площадь (%)	FWHM (эВ)
Ti/УНС	C=C	284,5	48,9	0,9
	C-C	285,1	33,2	2,3
	C=O	288,6	17,9	5,7
Ti/УНС/WO_3	C=C	284,6	45,1	1,1
	C-C	285,5	40,5	2,3
	C=O	288,3	14,4	2,8

После осаждения WO_3 относительный вклад sp^3-связанного углерода возрастает с 33,2 до 40,5 %, тогда как доля sp^2-углерода незначительно уменьшается с 48,9 до 45,1 %, что указывает на увеличение степени структурной неупорядоченности и дефектности углеродной сети. Одновременно наблюдается снижение доли кислородсодержащего углерода (C=O) с 17,9 до 14,4 %, что может быть связано с частичным экранированием поверхности УНС слоем WO_3 и модификацией поверхностных функциональных групп в процессе осаждения. Данные результаты хорошо согласуются с Рамановской спектроскопией, демонстрирующей усиление особенностей, связанных с дефектами (увеличение вклада D-полосы и уширение полос D и G).

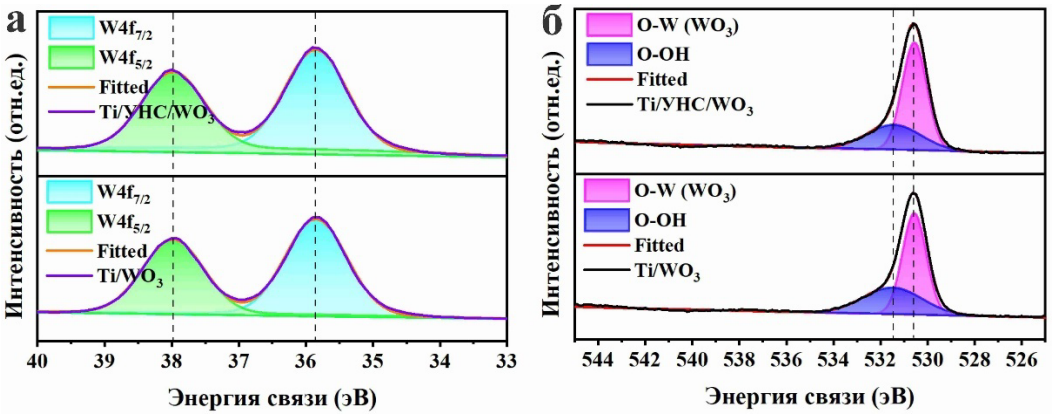


Рисунок 3.10 – Высокоразрешённые деконволюированные XPS спектры: (а) линии W4f для образцов Ti/WO_3 и $Ti/УНС/WO_3$; (б) линии O 1s для образцов Ti/WO_3 и $Ti/УНС/WO_3$

В спектрах высокого разрешения линии W4f (рисунок 3.9в, 3.10а и таблица 3.6) для электродов Ti/WO_3 и $Ti/УНС/WO_3$ наблюдаются два характерных пика при 35,8 и 37,9 эВ, соответствующие уровням W $4f_{7/2}$ и W $4f_{5/2}$ соответственно. Эти пики типичны для вольфрама в степени окисления W^{6+} в стехиометрическом WO_3 [170, 171]. Дополнительные вклады, связанные с состояниями W^{5+} или W^{4+}, в пределах чувствительности метода не обнаружены. Сравнение спектров Ti/WO_3 и $Ti/УНС/WO_3$ показывает, что положения пиков и соотношение площадей W $4f_{7/2}$/W $4f_{5/2}$ остаются практически неизменными (таблица 3.6), что свидетельствует о стабильности оксидной фазы и отсутствии влияния УНС на валентное состояние вольфрама.

Таблица 3.6. Деконволюция XPS линии W4f для Ti/WO_3 и $Ti/УНС/WO_3$

Образцы	Химическое состояние	Положение пика (эВ)	Площадь (%)	FWHM (эВ)
Ti/WO_3	W $4f_{7/2}$	35,8	56,9	1,1
	W $4f_{5/2}$	37,9	43,1	1
$Ti/УНС/WO_3$	W $4f_{7/2}$	35,8	56,9	1,1
	W $4f_{5/2}$	37,9	43,1	1,1

Разложение спектров линии O 1s (рисунок 3.9г, 3.10б и таблица 3.7) выявляет различие в кислородных состояниях для оксидных и углеродных электродов. Для образцов Ti/WO_3 и Ti/УНС/WO_3 спектр O 1s аппроксимируется двумя компонентами: основной пик при 530,5 эВ относится к решёточному кислороду (O-W) в структуре WO_3, тогда как компонента при 531,4 эВ связана с поверхностными гидроксильными группами (O-OH). После осаждения WO_3 на УНС относительный вклад решёточного кислорода возрастает с 60,7 до 66,1 %, что указывает на усиление сигнала, связанного с оксидом вольфрама на поверхности [172]. В отличие от этого, спектр O 1s для Ti/УНС определяется преимущественно кислородсодержащими функциональными группами углерода: пик при 532,3 эВ соответствует связям C-O-C, а компонента при 534,1 эВ – карбоксильным группам O=C-O [169].

Таблица 3.7. Деконволюция XPS линии O 1s для Ti/WO_3 и Ti/УНС/WO_3

Образцы	Химическое состояние	Положение пика (эВ)	Площадь (%)	FWHM (эВ)
Ti/WO_3	O-W	530,5	60,7	1,2
	O-OH	531,4	39,3	2,9
Ti/УНС	C-O-C	532,3	94,6	2,9
	O=C-O	534,1	5,4	1,3
Ti/УНС/WO_3	O-W	530,5	66,1	1,2
	O-OH	531,4	33,9	2,7

3.3 Электрокаталитические свойства WO_3-модифицированных УНС в РВВ

Электрокаталитические свойства электродов Ti, Ti/WO_3, Ti/УНС и Ti/УНС/WO_3 в РВВ были исследованы методом LSV (рисунок 3.11).

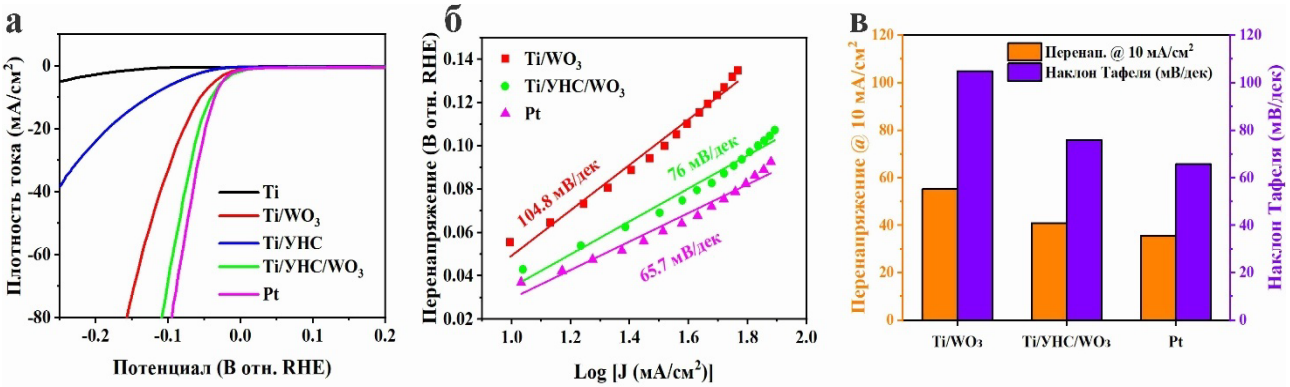


Рисунок 3.11 – (а) Поляризационные кривые LSV; (б) рассчитанные значения наклона Тафеля; (в) сравнение потенциала начала реакции, определённого при плотности тока η/10 мА·$см^{-2}$, и значений наклона Тафеля (мВ·$дек^{-1}$)

В качестве эталонного катализатора использовался коммерческий платиновый электрод. Перенапряжение является ключевым параметром, характеризующим электрокаталитическую активность в РВВ. Для наглядного

выявления роли каждого компонента были сопоставлены электрохимические характеристики электродов Ti/УНС, Ti/WO_3 и электрода Ti/УНС/WO_3.

Несмотря на высокую электрическую проводимость УНС, электрод Ti/УНС демонстрирует ограниченную активность в РВВ, что проявляется в сравнительно высоком перенапряжении 127,5 мВ при плотности тока 10 мА·см$^{-2}$ (рисунок 3.11а). Нанесение слоя WO_3 на титановую подложку (Ti/WO_3) приводит к заметному улучшению характеристик и снижению перенапряжения до 55,2 мВ (рисунок 3.11а,в), что указывает на появление электрохимически активных центров WO_3. Однако эффективность Ti/WO_3 остается ограниченной вследствие сравнительно низкой электронной проводимости оксида и неоптимального межфазного переноса заряда.

Напротив, композитный электрод Ti/УНС/WO_3 демонстрирует наилучшие характеристики, обеспечивая минимальное перенапряжение 40,9 мВ при 10 мА·см$^{-2}$ и приближаясь по активности к коммерческому платиновому катализатору (35,7 мВ) (рисунок 3.11а,в). Снижение перенапряжения для электрода Ti/УНС/WO_3 объясняется тем, что УНС формируют эффективную электронопроводящую сеть, которая минимизирует омические потери, тогда как WO_3 обеспечивает каталитически активные центры. Кроме того, интерфейс УНС/WO_3 способствует межфазному электронному взаимодействию и ускоряет кинетику РВВ [173].

Кинетика РВВ для исследуемых электродов была дополнительно проанализирована с использованием Тафель зависимостей, полученных из поляризационных кривых (рисунок 3.11б,в). Электрод Ti/WO_3 характеризуется наклоном Тафеля 104,8 мВ·дек$^{-1}$, что указывает на умеренно улучшенную кинетику РВВ за счет участия поверхностных центров WO_3; однако перенос заряда и адсорбция промежуточных частиц по-прежнему частично лимитируют скорость реакции. Наименьший наклон Тафеля среди исследованных образцов наблюдается для Ti/УНС/WO_3 (76 мВ·дек$^{-1}$), что свидетельствует о существенно более благоприятной кинетике РВВ. Для сравнения, коммерческий платиновый электрод, измеренный в тех же условиях, демонстрирует несколько меньший наклон Тафеля – 65,7 мВ·дек$^{-1}$.

Изменение наклона Тафеля с 104,8 мВ·дек$^{-1}$ (Ti/WO_3) до 76 мВ·дек$^{-1}$ (Ti/УНС/WO_3) указывает на то, что электрод не только увеличивает число активных центров, но и изменяет лимитирующую стадию реакции. С практической точки зрения интерфейс УНС/WO_3, по-видимому, облегчает начальный этап переноса протона и электрона, в результате чего кинетика РВВ становится более сбалансированной и перестает определяться медленной стадией разряда.

Импедансные характеристики исследуемых электродов представлены в виде диаграмм Найквиста (рисунок 3.12а). Экспериментальные данные ЭИС были аппроксимированы с использованием эквивалентной электрической схемы, представленной на вставке к рисунку 3.12а, при этом сплошные линии соответствуют аппроксимированным кривым.

Полученные параметры аппроксимации, включая R_s и R_{ct}, приведены в таблице 3.8. Для всех электродов величина R_s находится в диапазоне ~1,5-1,9 Ом.

Исходная титановая подложка характеризуется чрезвычайно высоким значением R_{ct} (~7839,8 Ом), что отражает её низкую каталитическую активность в РВВ. Осаждение слоя WO_3 приводит к резкому снижению R_{ct} до ~1008,5 Ом, указывая на улучшение межфазного переноса заряда вследствие формирования электрохимически активного поверхностного слоя. Тем не менее, это значение остается значительно выше, чем у электрода из благородного металла Pt (~212,5 Ом).

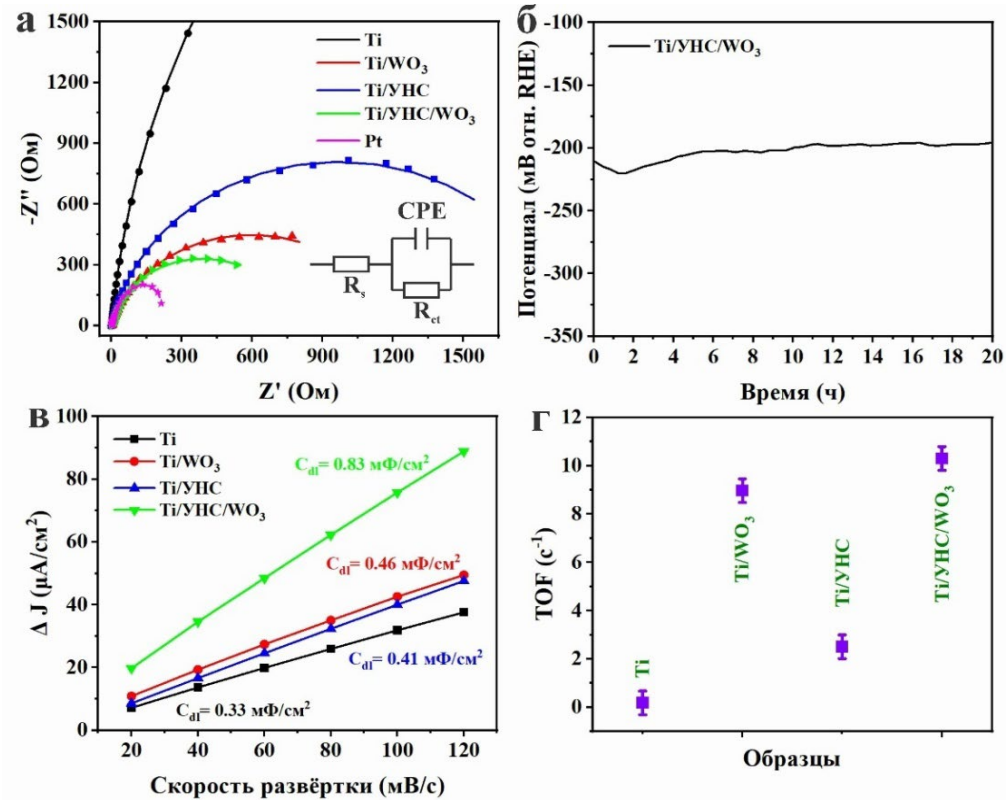


Рисунок 3.12 – (а) Диаграммы Найквиста электродов, измеренные при 240 мВ (отн. RHE) в 0,5 М H_2SO_4, сплошные линии соответствуют аппроксимированным кривым. (б) Хронопотенциометрические кривые электрода Ti/УНС/WO_3 при плотности тока -100 мА·см$^{-2}$. (в) Зависимость ёмкостной плотности тока от скорости развертки потенциала для всех электродов. (г) Значения TOF электродов, измеренные при η = -100 мВ

Таблица 3.8. Значения R_s и R_{ct} для различных электродов

Образцы	R_s, (Ом)	R_{ct}, (Ом)
Ti	~1,8	~7839,8
Ti/WO_3	~1,7	~1008,5
Ti/УНС	~1,5	~1934,4
Ti/УНС/WO_3	~1,9	~702,1
Pt	~1,7	~212,5

Электрод Ti/УНС демонстрирует сравнительно высокое сопротивление переноса заряда R_{ct} (~1934,4 Ом), что указывает на недостаточную плотность

каталитически активных центров РВВ. Наиболее выраженное улучшение наблюдается для электрода Ti/УНС/WO_3, для которого значение R_{ct} снижается до ~702,1 Ом, что является наименьшим среди исследованных электродов.

Следует также отметить, что WO_3 может электрохимически активироваться при катодной поляризации в кислой среде. В процессе РВВ приповерхностная область WO_3 может подвергаться частичному внедрению протонов и образованию дефектов, что приводит к увеличению локальной проводимости и улучшению кинетики реакции. Каркас УНС в этом случае способствует более эффективному подведению электронов, в результате чего реальное активное состояние WO_3 во время РВВ может обладать более высокой проводимостью по сравнению с исходным (неактивированным) состоянием WO_3.

Важно подчеркнуть, что наблюдаемое улучшение не может быть объяснено только проводимостью, поскольку Ti/УНС является проводящим материалом, но все же демонстрирует слабую активность в РВВ. Это указывает на то, что ключевым преимуществом композита является формирование межфазных активных зон на границе УНС/WO_3.

Электрокаталитическая активность электродов в РВВ в кислой среде была дополнительно оценена путём определения ECSA. Значение ECSA определяли на основе циклической вольтамперометрии, зарегистрированной при различных скоростях развертки потенциала (рисунок 3.13) в нефарадеевском потенциалном окне.

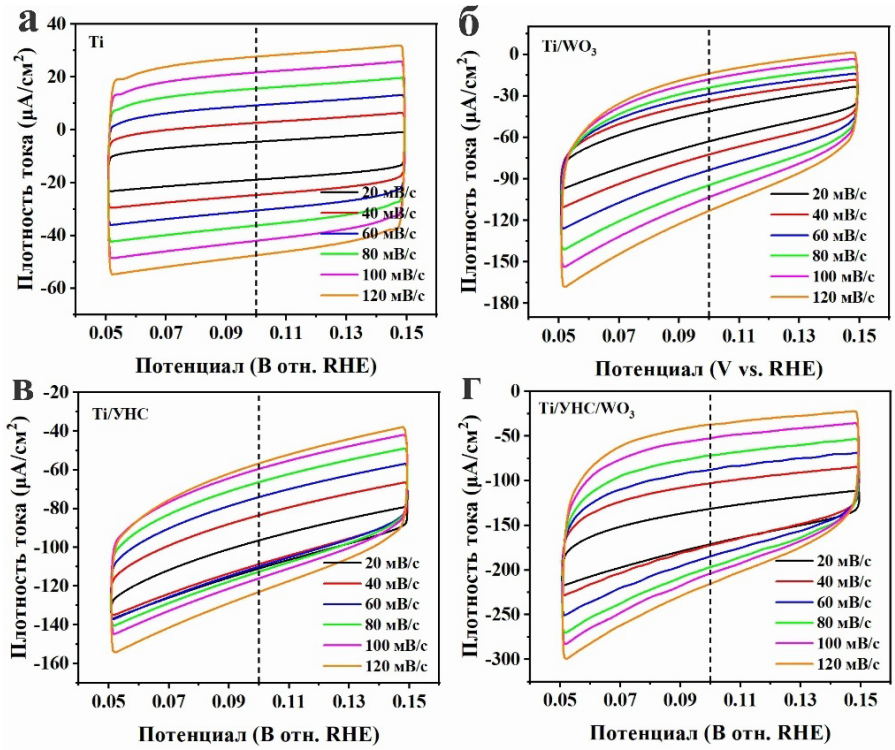


Рисунок 3.13 – Кривые циклической вольтамперометрии в нефарадеевской области при скоростях развертки 20, 40, 60, 80, 100 и 120 мВ·с$^{-1}$ для образцов: (а) Ti, (б) Ti/WO_3, (в) Ti/УНС, (г) Ti/УНС/WO_3

Ёмкостная плотность тока ($\Delta J = (J_a - J_c)/2$) была построена в зависимости от скорости развертки, а наклон линейной аппроксимации использовался для определения ёмкости двойного слоя C_{dl} (рисунок 3.12в), которая пропорциональна доступной активной площади поверхности электрода.

Полученные значения C_{dl} и ECSA приведены в таблица 3.9. Исходный электрод Ti демонстрирует низкое значение C_{dl} (~0,33 мФ·см$^{-2}$), что соответствует ECSA ~8,3 см^2. Включение УНС (Ti/УНС) приводит к небольшому увеличению C_{dl} до ~0,41 мФ·см$^{-2}$ (ECSA ≈ 10,25 см^2), что указывает на умеренное увеличение площади поверхности благодаря трёхмерной сети УНС. Нанесение WO_3 на Ti приводит к более заметному увеличению C_{dl} (~0,46 мФ·см$^{-2}$, ECSA ≈ 11,5 см^2), что можно объяснить повышением шероховатости поверхности и улучшением смачиваемости электролитом, обусловленными присутствием оксида вольфрама. Примечательно, что Ti/УНС/WO_3 демонстрирует наибольшее значение C_{dl} (~0,83 мФ·см$^{-2}$), что соответствует ECSA ~20,8 см^2, что примерно в 2,5 раза больше по сравнению с исходным электродом Ti.

Таблица 3.9. Параметры ECSA, полученные на основе измерений ёмкости двойного электрического слоя (ECSA рассчитана по данным нефарадеевской циклической вольтамперометрии с использованием C_s = 0,04 мФ·см$^{-2}$)

Образцы	C_{dl} (мФ/см^2)	ECSA (см^2)	TOF (с$^{-1}$)
Ti	~0,33	~8,3	~0,18
Ti/WO_3	~0,46	~11,5	~8,97
Ti/УНС	~0,41	~10,25	~2,51
Ti/УНС/WO_3	~0,83	~20,8	~10,3

Для оценки внутренней каталитической активности синтезированных электродов была рассчитана TOF. Рассчитанные значения TOF приведены в таблице 3.9 и представлены на рисунке 3.12г. Исходный электрод Ti демонстрирует очень низкое значение TOF (~0,18 с$^{-1}$), что подтверждает его слабую внутреннюю каталитическую активность в РВВ. Модификация Ti углеродными наностенками (Ti/УНС) приводит к увеличению TOF до ~2,51 с$^{-1}$. Более чем десятикратное увеличение по сравнению с чистым Ti указывает на то, что УНС создают дополнительные дефектные центры и способствуют более эффективному переносу электронов. Нанесение WO_3 (Ti/WO_3) приводит к дальнейшему значительному увеличению TOF до ~8,97 с$^{-1}$, что свидетельствует о важной роли оксида вольфрама в механизме РВВ. Наибольшее значение TOF (~10,3 с$^{-1}$) наблюдается для Ti/УНС/WO_3. Этот результат показывает, что сочетание проводящей трёхмерной сети УНС с каталитически активной фазой WO_3 не только увеличивает число доступных активных центров (что отражается в более высоком значении ECSA), но и повышает внутреннюю каталитическую эффективность, что подтверждается более высокими значениями TOF [174].

3.4 Стабильность и структурные изменения WO_3-модифицированных УНС после РВВ

Для практического применения электродов в промышленном масштабе решающее значение имеют не только их начальная активность, но и долговременная эксплуатационная стабильность. Долговечность синтезированного электрода Ti/УНС/WO_3 оценивалась с помощью хронопотенциометрии и хроноамперометрии. Для проверки способности электрода выдерживать высокие токовые нагрузки был проведён хронопотенциометрический тест при постоянном токе -100 мА·см$^{-2}$ в течение 20 часов (рисунок 3.12б). В течение начального периода (до 2 часов) наблюдался небольшой сдвиг потенциала в более отрицательную сторону, что можно объяснить начальным проникновением электролита в пористую структуру и формированием электрического двойного слоя. После 2 часов электрод демонстрировал отличную стабильность. Отсутствие существенного снижения потенциала при такой высокой плотности тока указывает на сильную механическую адгезию между слоем WO_3, УНС и титановым подложкой. Хроноамперометрические измерения также проводились при фиксированных перенапряжениях η = 10 мВ и η = 41 мВ (рисунок 3.14). При ультранизком перенапряжении электрод демонстрировал почти линейную плотность тока (~ -2,7 мА·см$^{-2}$) в течение 10 часов. При увеличении перенапряжения до 41 мВ начальная плотность тока достигала примерно -10,4 мА·см$^{-2}$. После 20 часов наблюдалось лишь незначительное снижение тока.

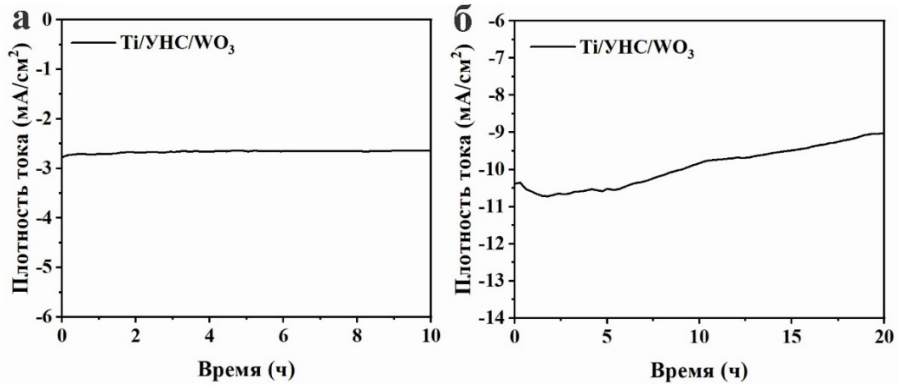


Рисунок 3.14 – Хроноамперометрические кривые электрода Ti/УНС/WO_3 при (а) η = 10 мВ и (б) η = 41 мВ

Сравнительные СЭМ изображения, полученные до и после теста на стабильность в РВВ (рисунок 3.15), показывают, что электрод Ti/УНС/WO_3 сохраняет свою общую пористую и взаимосвязанную морфологию после длительной электрохимической эксплуатации. Не наблюдается заметного разрушения каркаса, серьёзного растрескивания или расслаивания. Видны лишь незначительные локальные изменения формы элементов и текстуры поверхности, что свидетельствует о минимальной эволюции морфологии поверхности во время РВВ при сохранении основной структурной архитектуры электрода.

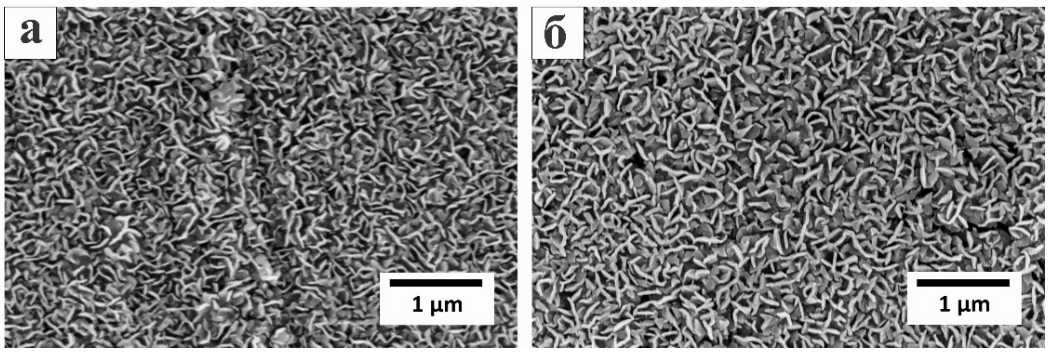


Рисунок 3.15 – СЭМ изображения электрода Ti/УНС/WO_3: (а) до и (б) после длительного теста на стабильность в РВВ

Структурная прочность композита после теста на долговечность дополнительно подтверждается Рамановской спектроскопией (рисунок 3.16а и таблицы 3.10, 3.11) и XRD (рисунок 3.16б).

Таблица 3.10. Параметры пиков Рамана для Ti/WO_3 и Ti/УНС/WO_3 после теста на стабильность

	Ti/WO_3	Ti/УНС/WO_3
O-W-O мод изгиба	271,96; 326,25	271,9; 329,82
O-W-O мод растяжения	712,41; 802,4	709,02; 809,41

Таблица 3.11. Параметры пиков Рамана для Ti/УНС и Ti/УНС/WO_3 после теста на стабильность

	Ti/УНС	Ti/УНС/WO_3
G пик ($см^{-1}$)	1586,58	1588,07
D пик ($см^{-1}$)	1365,99	1367,62
D' пик ($см^{-1}$)	1623,73	1624,38
2D пик ($см^{-1}$)	2727,38	2730,18
D + G пик ($см^{-1}$)	2961,42	2961,78
FWHM G ($см^{-1}$)	32,61	37,72
FWHM D ($см^{-1}$)	40,47	48,31
FWHM D’ ($см^{-1}$)	19,78	19,54
I_D/I_G	1,21	1,14
$I_{D'}/I_G$	0,41	0,55
I_{2D}/I_G	0,61	0,41
Степень графитизации	36,25	36,91

Для электрода Ti/УНС/WO_3 отношение I_D/I_G до и после теста на долговечность (рисунок 3.8а и 3.16а; таблицы 3.2, 3.3 и 3.10, 3.11) остаётся практически неизменным (от 1,13 до 1,14). При этом значения FWHM для полос D и G уменьшаются (с 55,68 до 48,31 $см^{-1}$ и с 45,82 до 37,72 $см^{-1}$ соответственно), что можно объяснить частичным снятием напряжений внутри электрода.

Сохранение характерных мод WO_3 в области низких частот после теста на долговечность указывает на стабильность оксидной фазы WO_3.

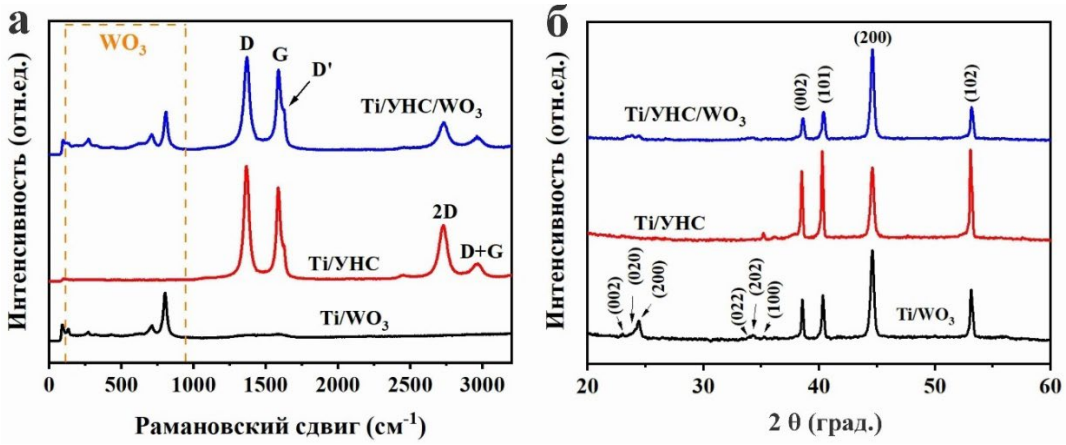


Рисунок 3.16 – (а) Рамановские спектры и (б) XRD спектры электродов после теста на долговечность

Аналогично, XRD зарегистрированные после теста на долговечность (рисунок 3.16б), не показывают заметного смещения пиков или появления дополнительных отражений, а характерные дифракционные пики моноклинного WO_3 сохраняются, что свидетельствует об отсутствии фазовых превращений или кристаллографической деградации в процессе длительной эксплуатации. Следовательно, умеренное снижение тока, наблюдаемое при $\eta = 41$ мВ, скорее всего связано с эффектами массопереноса газов, а не с деградацией материала.

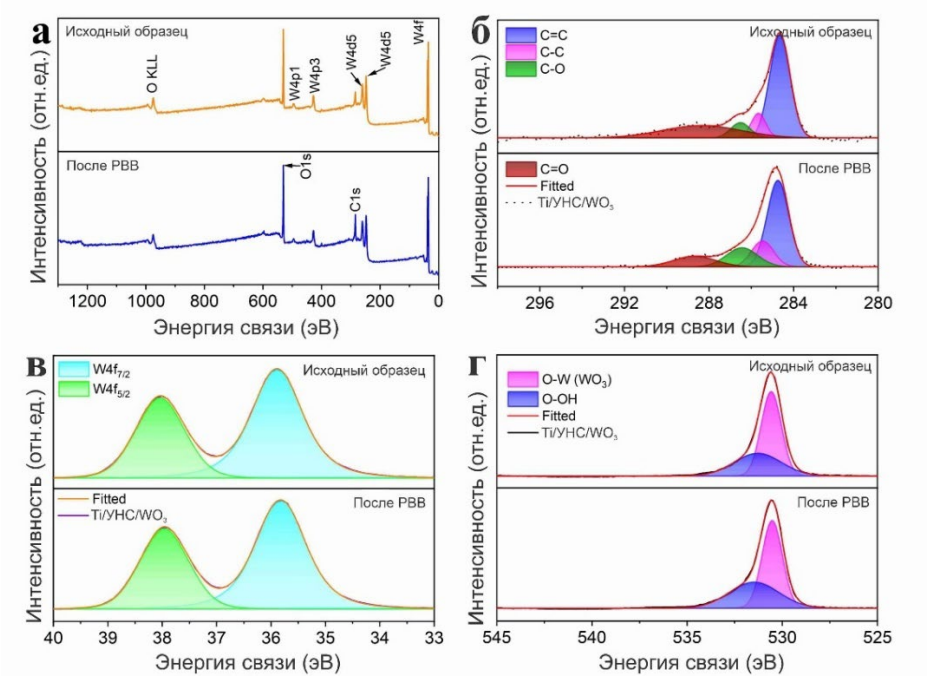


Рисунок 3.17 – XPS-спектры Ti/УНС/WO_3 до и после длительного испытания РВВ: (а) обзорный спектр, (б) высокоразрешённый спектры C 1s, (в) W4f, (г) O 1s

Для дополнительной оценки химической стабильности поверхности электрода Ti/УНС/WO_3 после длительной работы в РВВ были проанализированы XPS-спектры до и после теста на долговечность (рисунок 3.17, таблица 3.12). В области W4f наблюдаются лишь незначительные изменения относительных долей компонентов $W4f_{7/2}$ и $W4f_{5/2}$ (57,63% и 42,37% до РВВ против 57,53% и 42,47% после РВВ соответственно), сопровождаемые небольшими сдвигами энергии связи (около -0,07 эВ), что указывает на сохранение химического состояния оксида вольфрама.

Таблица 3.12. Результаты аппроксимации XPS-пиков C 1s, O 1s и W4f для Ti/УНС/WO_3 до и после РВВ

Компонент C 1s	Площадь пика Ti/УНС/WO_3 (исходное состояние), %	Площадь пика Ti/УНС/WO_3 после РВВ, %	Изменение площади Δ, %	Сдвиг положения пика Δ, эВ
C=C	56,57	53,77	-2,80	+0,089
C-C	9,66	16,39	+6,73	-0,193
C-O	7,95	17,03	+9,09	-0,074
C=O	25,82	12,81	-13,01	+0,343
Компонент O 1s	Площадь пика Ti/УНС/WO_3 (исходное состояние), %	Площадь пика Ti/УНС/WO_3 после РВВ, %	Изменение площади Δ, %	Сдвиг положения пика Δ, эВ
O-W (WO_3)	61,559	58,143	-3,415	-0,049
O-OH	38,441	41,857	+3,415	+0,190
Компонент W4f	Площадь пика Ti/УНС/WO_3 (исходное состояние), %	Площадь пика Ti/УНС/WO_3 после РВВ, %	Изменение площади Δ, %	Сдвиг положения пика Δ, эВ
$W4f_{7/2}$	57,63	57,53	-0,10	-0,066
$W4f_{5/2}$	42,37	42,47	+0,10	-0,076

В спектре O 1s доля компонента решёточного кислорода (O-W) уменьшается лишь незначительно (с 61,559% до 58,143%), тогда как доля гидроксильного компонента (O-OH) соответственно увеличивается (с 38,441%

до 41,857%), что свидетельствует о слабой гидроксилировании/протонировании поверхности в условиях PBB, а не о деградации фазы WO_3.

В области C 1s компонент sp^2-углерода (C=C) остаётся доминирующим и изменяется незначительно (с 56,57% до 53,77%), при этом наблюдается перераспределение кислородсодержащих углеродных групп (увеличение доли C-O и уменьшение C=O), что может быть связано с перестройкой поверхностных функциональных групп в ходе электрохимической эксплуатации. В целом результаты XPS подтверждают, что длительное протекание PBB в основном приводит к адаптации поверхности, при этом основная химическая структура электрода Ti/УНС/WO_3 сохраняется.

In situ Рамановская спектроскопия была использована для отслеживания структурных изменений электродов в условиях PBB (рисунок 3.18). Следует отметить, что ранее метод in situ Рамановской спектроскопии уже применялся нами для исследования электрохимического поведения УНС и азот-легированных УНС, синтезированных методом RI-PECVD [175]. В той работе было показано, что в условиях электрохимической поляризации и в присутствии различных анализируемых веществ (мочевины, H_2O_2 и лимонной кислоты) происходят изменения структурных параметров УНС, сопровождающиеся увеличением соотношения I_D/I_G и смещением положений G- и 2D-пиков, что указывает на образование дефектов и модификацию sp^2-доменов. Полученные результаты продемонстрировали высокую чувствительность УНС, особенно N-легированных структур, к электрохимической среде.

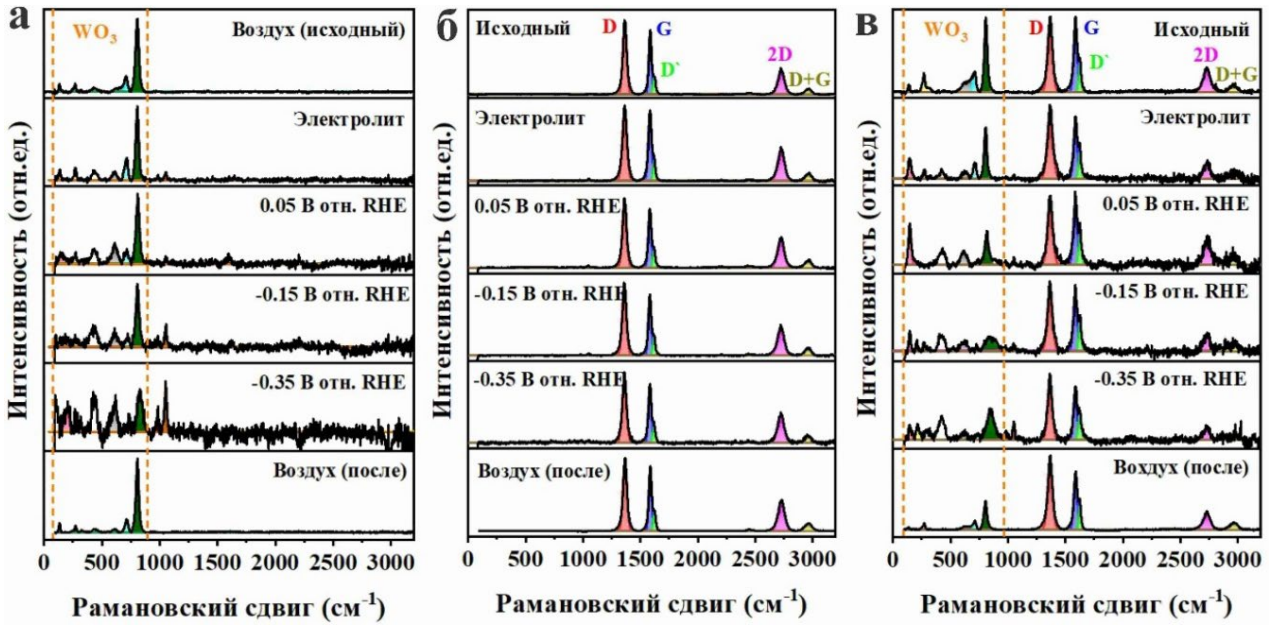


Рисунок 3.18 – In situ Рамановские спектры для (а) Ti/WO_3, (б) Ti/УНС, (в) Ti/УНС/WO_3 зарегистрированные на воздухе и в электролите 0,5 М H_2SO_4 при различных приложенных потенциалах (относительно RHE)

Для электрода Ti/WO_3 (рисунок 3.18а) в воздушной среде наблюдаются характерные колебательные моды изгиба O-W-O (~266 и 435 $см^{-1}$) и растяжения

(~708 и 805 $см^{-1}$). Погружение в раствор H_2SO_4 приводит к появлению дополнительных полос, связанных с сульфат-ионами (~983 и 1054 $см^{-1}$), а также к небольшим сдвигам полос WO_3, что может свидетельствовать о взаимодействии с кислой средой. При катодной поляризации особенности WO_3 ослабевают и уширяются, сопровождаясь сдвигами мод, которые могут быть связаны с интеркаляцией протонов и образованием дефектно-обогащённой фазы H_xWO_3. После возврата в воздушную среду спектральные особенности в значительной степени восстанавливаются, что указывает на обратимый характер структурных изменений.

Для электрода Ti/УНС (рисунок 3.18б) полосы D (~1360 $см^{-1}$), G (~1585 $см^{-1}$) и D′ (~1620 $см^{-1}$) демонстрируют небольшие сдвиги и снижение интенсивности при катодных потенциалах, что может быть связано с электронным легированием и адсорбцией промежуточных H^* частиц, при этом признаков структурной деградации не наблюдается.

Электрод Ti/УНС/WO_3 демонстрирует полосы, соответствующие обоим компонентам (рисунок 3.18в). При поляризации наблюдается усиление изгибательной моды WO_3 (~423 $см^{-1}$), тогда как моды растяжения подавляются и уширяются, что может указывать на искажение кристаллической решётки и образование H_xWO_3. Полосы УНС также смещаются и изменяют интенсивность, что свидетельствует о межфазном переносе заряда между УНС и WO_3. После завершения эксперимента спектральные особенности обоих компонентов в значительной степени восстанавливаются, что указывает на обратимую структурную эволюцию и сильное взаимодействие между компонентами, которое может лежать в основе улучшенных характеристик композитного материала в РВВ.

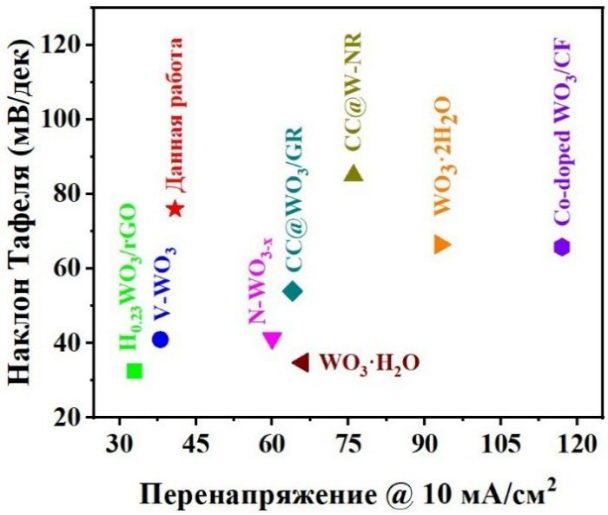


Рисунок 3.19 – Сравнение перенапряжения при 10 $мА \cdot см^{-2}$ и наклона Тафеля для катализаторов РВВ на основе WO_3, описанных в литературе и в данной работе (Ti/УНС/WO_3)

Для более объективной оценки эффективности электрода Ti/УНС/WO_3 в таблице 3.13 и на рисунке 3.19 приведено сравнение его РВВ параметров с ранее

опубликованными катализаторами на основе WO_3. Разработанный в данной работе электрод Ti/УНС/WO_3 демонстрирует конкурентоспособную активность в кислой среде (0,5 М H_2SO_4), обеспечивая низкое перенапряжение 40,9 мВ при плотности тока 10 мА·см$^{-2}$ и умеренный наклон Тафеля 76 мВ·дек$^{-1}$. Важно отметить, что такие характеристики достигаются без легирования благородными металлами и при использовании сравнительно простой архитектуры электрода.

Таблица 3.13. Сравнение показателей эффективности РВВ для катализаторов на основе WO_3, представленных в литературе, и в данной работе

Рабочий электрод	Электролит	Перенапряжение η при 10 мА·см$^{-2}$ (отн. RHE)	Наклон Тафеля (мВ дек$^{-1}$)	Ссылки
$WO_3 \cdot H_2O$	0,5 М H_2SO_4	66	34,8	[176]
CC/W-NR	0,5 М H_2SO_4	85	76	[177]
WC/WO_{3-x}	0,5 М H_2SO_4	107	59,3	[178]
Co-doped WO_3/CF	0,5 М H_2SO_4	117	65,8	[179]
$H_{0.23}WO_3$/rGO	0,5 М H_2SO_4	33	32,5	[154]
CC/WO_3/GR	0,5 М H_2SO_4	64	54	[145]
V-WO_3	0,5 М H_2SO_4	38	41	[180]
$WO_3 \cdot 2H_2O$	0,5 М H_2SO_4	93	66,5	[181]
$N\text{-}WO_{3-x}$	0,5 М H_2SO_4	60	41,3	[147]
Ti/WO_3	0,5 М H_2SO_4	55,2	104,8	Данная работа
Ti/УНС/WO_3	0,5 М H_2SO_4	40,9	76	Данная работа
Pt	0,5 М H_2SO_4	35,7	65,7	Данная работа

Выводы по разделу 3

Таким образом, был синтезирован композитный электрод Ti/УНС/WO_3, в котором проводящий каркас из УНС обеспечивает эффективный транспорт электронов и высокоразвитую поверхность, тогда как WO_3 выступает источником каталитически активных центров РВВ. Рамановская спектроскопия и рентгеновская дифракция подтверждают формирование композита и наличие

моноклинной фазы WO_3, в то время как данные XPS указывают на преобладающее состояние W^{6+} в оксидном слое. В растворе 0,5 M H_2SO_4 электрод Ti/УНС/WO_3 демонстрирует высокую РВВ-активность (η_{10} = 40,9 мВ и наклон Тафеля 76 мВ·дек$^{-1}$) и пониженное сопротивление переноса заряда ($R_{ct} \approx$ 702,1 Ом), что подтверждает комбинированный эффект увеличенной доступной площади поверхности и улучшенной внутренней каталитической активности. Хроноамперометрические испытания подтверждают хорошую стабильность электрода: при η = 10 мВ ток остаётся практически неизменным в течение 10 часов, тогда как при η = 41 мВ наблюдается умеренное снижение тока за 20 часов. Кроме того, хронопотенциометрический тест при постоянном токе -100 мА·см$^{-2}$ в течение 20 ч показал лишь незначительный начальный сдвиг потенциала в первые 2 ч, что связано с проникновением электролита в пористую структуру и формированием двойного слоя. После этого потенциал оставался стабильным, что указывает на сильное сцепление между слоем WO_3, УНС и титановым подложкой.

После испытаний РВВ структура электрода остаётся стабильной: отношение I_D/I_G практически не изменяется, а характерные колебательные моды WO_3 сохраняются, что указывает на высокую структурную устойчивость электрода. СЭМ и XRD анализы не выявили заметных изменений морфологии или фазового состава после РВВ, что дополнительно подтверждает структурную стабильность материала. Результаты XPS после РВВ свидетельствуют о хорошей химической стабильности поверхности электрода Ti/УНС/WO_3, с лишь незначительными изменениями в аппроксимированных компонентах C 1s и O 1s и без существенных изменений химического состояния W4f. В целом, сильное взаимодействие между WO_3 и УНС приводит к значительному улучшению каталитических характеристик по сравнению с отдельными компонентами, демонстрируя, что рациональный дизайн УНС/WO_3 является эффективной стратегией для ускорения кинетики РВВ в кислых средах. Катализатор состоит из широко доступных, недорогих материалов и может быть изготовлен простым и масштабируемым методом (рост УНС методом CCP-PECVD с последующим напылением WO_3 RF-магнетроном), что делает данную платформу перспективной для будущих технологий чистой энергии и реалистичной альтернативой катализаторам РВВ на основе благородных металлов.

4. ПОКРЫТИЯ ИЗ ТИОМОЛИБДАТА АММОНИЯ ($(NH_4)_2MO_3S_{13}$) НА АЗОТ-ЛЕГИРОВАННЫХ УНС КАК ОПТИМАЛЬНЫЕ И ДОЛГОВЕЧНЫЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ РВВ

Дисульфид молибдена (MoS_2) является одним из наиболее изученных неблагородных катализаторов РВВ благодаря своей слоистой структуре и наличию каталитически активных серных краевых центров [182, 183]. Однако полупроводниковая природа MoS_2 и ограниченное число активных центров на базальных плоскостях существенно сдерживают его каталитическую эффективность [184, 185]. В отличие от него, тиомолибдат аммония (АТМ, $(NH_4)_2Mo_3S_{13}$) представляет собой молекулярный аналог MoS_2, состоящий из кластеров $[Mo_3S_{13}]^{2-}$, которые по своей природе напоминают краевые активные центры MoS_2, но обеспечивают значительно более высокую плотность доступных атомов серы [186]. АТМ легко наносится из раствора и при мягком отжиге превращается в аморфную фазу MoS_x с большим числом активных центров, что является благоприятным для РВВ. Вместе с тем низкая электрическая проводимость и слабая адгезия к проводящим подложкам ограничивают его применение в качестве самостоятельного катализатора. В связи с этим интеграция АТМ с проводящими углеродными каркасами рассматривается как эффективная стратегия улучшения электронного транспорта и механической стабильности [187, 188].

Данный подход активно исследуется с использованием различных углеродных носителей, включая графен, УНТ, пористые углеродные пены и восстановленный оксид графена [189]. Гибридные материалы, такие как MoS_x/rGO, MoS_x/графеновые пены и MoS_x/УНТ-композиты, демонстрируют повышенную проводимость и улучшенные характеристики РВВ, обеспечивая перенапряжения в диапазоне 100-200 мВ при плотности тока 10 мА·см$^{-2}$ [190–194]. Несмотря на достигнутый прогресс, задачи равномерного распределения кластеров, обеспечения прочного межфазного контакта и эффективного переноса заряда остаются нерешёнными, особенно при высоких нагрузках катализатора, когда агломерация снижает доступность активных Mo-S центров. Важно отметить, что недавние достижения в синтезе УНС большой площади с использованием усовершенствованных плазменных источников, а также развитие концепции roll-to-roll, подтверждают возможность масштабируемого получения УНС-подложек с высокой однородностью, что открывает перспективы для промышленной реализации УНС-поддержанных электродов [195].

Азот-легированные углеродные наностенки (N-УНС), представляющие собой вертикально ориентированные графеноподобные нанолисты, являются перспективным материалом-носителем благодаря высокой электрической проводимости, развитой удельной поверхности и открытой пористой морфологии, способствующей эффективному переносу заряда и массопереносу. Введение атомов азота дополнительно повышает электронную проводимость и формирует дефектные центры, усиливающие каталитические взаимодействия [175, 196, 131].

4.1 Экспериментальная часть и методики исследования N-УНС/АТМ

В данной работе представлен электрод на основе титановой подложки, модифицированной N-УНС и кластерами АТМ (Ti/N-УНС/АТМ). Синтез тиомолибдата аммония осуществляли по стандартной методике. 4 г гептамолибдата аммония тетрагидрата ($(NH_4)_4Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$, ≥99%) растворяли в 90 мл 30 %-ного раствора полисульфида аммония и выдерживали при температуре 100 °C в масляной бане в течение пяти суток [197]. В результате реакции на дне колбы образовывались тёмно-красные кристаллы, которые отделяли от маточного раствора и многократно промывали сероуглеродом (CS_2) для удаления остаточной элементарной серы.

Перед осаждением титановые (Ti) подложки последовательно очищали в ацетоне, после чего кипятили в моющем растворе для удаления органических загрязнений. Затем подложки подвергали обработке в кислородной плазме с целью активации поверхности и улучшения адгезии последующих покрытий. N-УНС выращивали на Ti подложках методом CCP-PECVD в соответствии с методикой, описанной в разделе 2.1. Отличие настоящего исследования заключалось в составе газовой смеси: расход Ar, CH_4, H_2 и N_2 составлял 15, 12, 20 и 3 sccm соответственно, что обеспечивало формирование N-УНС. Вертикально ориентированные графеноподобные N-УНС образуют пористую и высокопроводящую сеть с большим числом краевых активных центров, выступающую в качестве эффективного каркаса для равномерной фиксации кластеров АТМ и обеспечивающую улучшенный перенос заряда на границе Ti/N-УНС/АТМ.

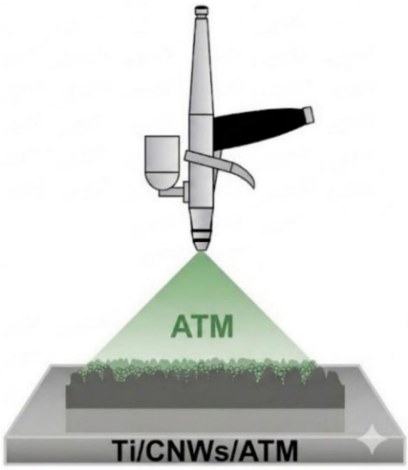


Рисунок 4.1 – Схематическое изображение процесса нанесения АТМ на поверхность Ti/N-УНС

Раствор АТМ ($(NH_4)_2Mo_3S_{13}$) концентрацией 50 мМ готовили путём растворения 0,621 г порошка АТМ в 50 мл N,N-диметилформамида (DMF). Полученный раствор перемешивали магнитной мешалкой при комнатной температуре, а затем подвергали ультразвуковой обработке для обеспечения полной дисперсии тиомолибдатных кластеров. Однородный раствор загружали

в аэрограф и наносили методом распылительного осаждения на предварительно нагретые до 100 °C подложки Ti и Ti/N-УНС (рисунок 4.1) [198]. Температуру подложек поддерживали постоянной в процессе осаждения для ускорения испарения растворителя и формирования равномерной плёнки. После нанесения образцы высушивали и подвергали отжигу при 100 °C в течение 2 ч на воздухе для удаления остаточного растворителя и повышения стабильности покрытия.

Электрохимические измерения проводили аналогично методике, описанной в разделе 3.1. Электрокаталитическую активность в РВВ оценивали в стандартной трёхэлектродной ячейке, подключённой к потенциостату (CorrTest CS310S). Рабочим электродом служил исследуемый образец, противоэлектродом – платиновая сетка, а в качестве электрода сравнения использовали Ag/AgCl (в 3 M KCl). Все потенциалы переводили в шкалу RHE. Измерения РВВ проводили в 0,5 М растворе H_2SO_4 (pH ≈ 0,3) при комнатной температуре. LSV выполняли в диапазоне потенциалов от 0,2 до -0,4 В (относительно RHE) при скорости сканирования 10 мВ/с. Перед каждым измерением электролит продували аргоном высокой чистоты в течение 30 мин для удаления растворённого кислорода. Все поляризационные кривые корректировали на омическое падение (iR-компенсация). Сопротивление раствора (R_s = 1,01453 Ом) определяли по высокочастотному пересечению спектров ЭИС, после чего применяли ручную коррекцию: $E_{corrected}=E_{measured}$-IR. При плотности тока 10 мА/см^2 величина iR-падения составляет ~10-12 мВ. ЭИС проводили при -0,2 В (относительно RHE) в диапазоне частот от 100 кГц до 0,1 Гц с амплитудой 10 мВ для анализа сопротивления переноса заряда. Долговременную стабильность оценивали методом хроноамперометрии при фиксированном перенапряжении 55 мВ в течение 20 ч при постоянном перемешивании.

Для оценки внутренней каталитической активности электродов N-УНС/АТМ рассчитывалась TOF при фиксированном потенциале -50 мВ (отн. RHE) с использованием экспериментально измеренного тока и молярного количества АТМ, нанесённого на поверхность электрода. Такой подход позволяет проводить прямое сравнение образцов с различной загрузкой АТМ, независимо от их вольтамперного отклика, зависящего от перенапряжения. Каждое значение TOF представляет собой среднее по трём независимым измерениям, при этом погрешности приведены в виде ± стандартного отклонения. ECSA оценивалась по ёмкости C_{dl}, которая определялась по наклону линейной зависимости $\Delta j/2$ от скорости сканирования в нефарадеевской области.

Количество выделяющегося водорода определяли методом вытеснения воды. Газоотвод электрохимической ячейки соединяли с перевёрнутым градуированным цилиндром, заполненным водой. Объём выделяющегося водорода определяли по вытесненному объёму воды. Фарадеевскую эффективность рассчитывали путём сравнения экспериментально измеренного объёма водорода с теоретическим значением, полученным на основе общего количества заряда, прошедшего во время электролиза, в соответствии с законом Фарадея ($2e^-$ на молекулу H_2). Для подтверждения состава выделяющегося газа были также проведены измерения с помощью газовой хроматографии. Измерения с помощью газовой хроматографии проводились на приборе

GC9790II, оснащённом детектором теплопроводности и колонкой с молекулярным ситом 5A (рисунок 4.2). В качестве газа-носителя использовался аргон.



Рисунок 4.2 – Внешний вид газового хроматографа GC9790II

Морфологию и микроструктуру исследовали с помощью двухлучевого микроскопа СЭМ (Helios 5CX, Thermo Fisher Scientific). СЭМ-изображения получали при ускоряющем напряжении 5 кВ, токе пучка 0,2 нА и рабочем расстоянии 4-5 мм. ПЭМ проводили на JEOL JEM-1400Plus при 80 кВ. Подготовка образцов включала соскабливание слоя N-УНС/АТМ в изопропанол, ультразвуковую дисперсию (10 мин), нанесение капли суспензии на медную сетку и сушку на воздухе. Раман спектры и двумерные карты Рамановского рассеяния были получены с использованием микроскопа Solver Spectrum (NT-MDT), оснащённого лазером с длиной волны 473 нм (≈1 мВт), объективом 100× (NA 0,9) и дифракционной решёткой, обеспечивающей спектральное разрешение 4 $см^{-1}$. Индивидуальные спектры регистрировались в диапазоне 100-3200 $см^{-1}$. Рамановское картирование проводилось на участках размером 50×50 $мкм^2$ с шагом 2 мкм (25×25 точек). Нагрев образца, индуцированный лазером, минимизировался за счёт короткого времени накопления сигнала (1 с). XRD измерения проводились на дифрактометре MiniFlex (Rigaku) с использованием излучения Cu Kα (λ = 1,5406 Å) при рабочих параметрах 40 кВ и 15 мА для анализа кристаллической структуры и фазового состава образцов. Химический состав и состояния химических связей исследовались методом XPS с использованием системы NEXSA (Thermo Scientific), оснащённой монохроматическим источником излучения Al Kα (1486,6 эВ). Спектры были откалиброваны по пику C 1s (284,8 эВ). Высокодетализированные спектры Mo3d, S2p и N 1s аппроксимировались с использованием фона Ширли и смешанных Гауссово-Лоренцевых функций. XPS применялся для оценки стабильности Mo-S содержащих видов, полученных из АТМ, до и после испытаний в РВВ.

4.2 Морфологические, структурные и химические свойства ($(NH_4)_2Mo_3S_{13}$)/N-УНС

Морфология поверхности полученных электродов была исследована методом СЭМ (рисунок 4.3). Исходный слой АТМ, осаждённый на кремниевую подложку, характеризуется однородным распределением тиомолибдатных кластеров и формированием сплошного тонкого покрытия. В отличие от этого, электрод на основе N-УНС демонстрирует вертикально ориентированную графеноподобную архитектуру наностенок с высокой плотностью открытых краевых участков и взаимосвязанной пористой структурой.

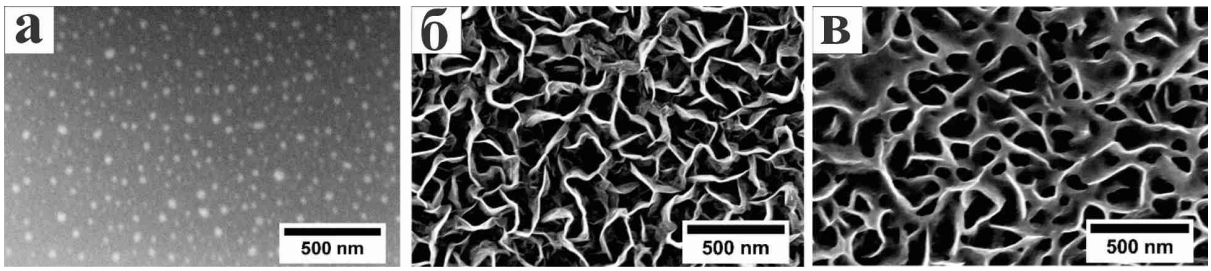


Рисунок 4.3 – СЭМ изображения образцов: (а) АТМ, (б) N-УНС и (в) N-УНС/АТМ (9 циклов)

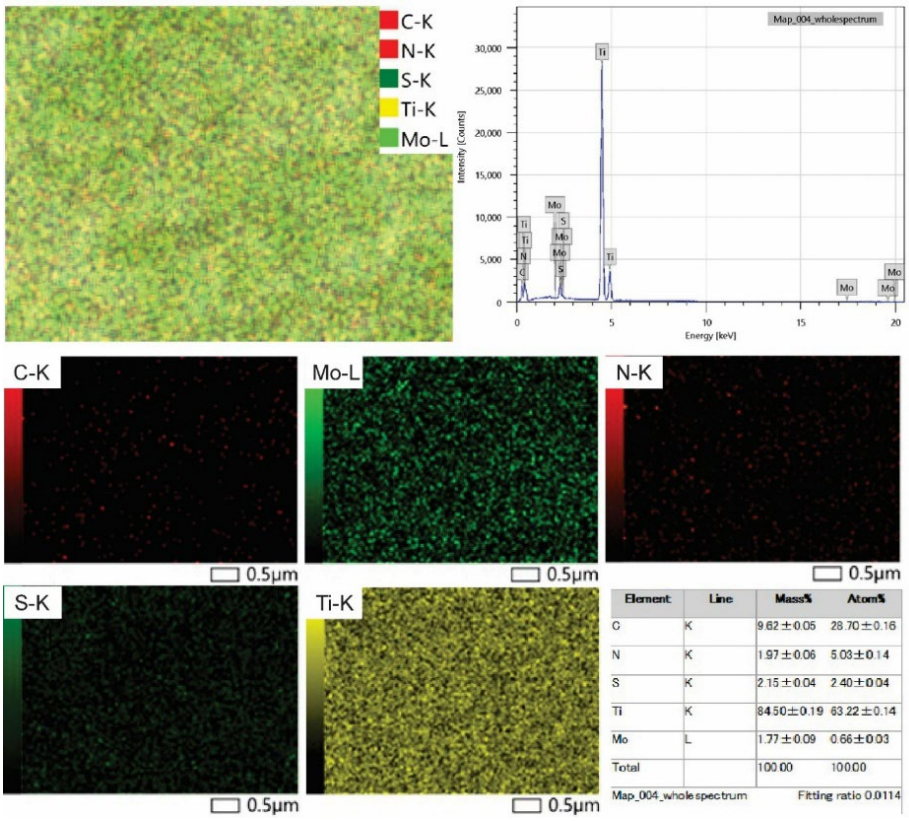


Рисунок 4.4 – Элементное картирование и спектр СЭМ-ЭДС электрода Ti/N-УНС/АТМ, подтверждающие однородное пространственное распределение Mo и S по каркасу N-УНС. Масштабная линейка: 0,5 мкм

После нанесения слоя АТМ в 3 цикла распылительного осаждения электрод Ti/N-УНС/АТМ сохраняет открытую пористую структуру УНС. При этом поверхность становится более сглаженной за счёт конформного покрытия АТМ. Такая иерархическая архитектура обеспечивает тесный контакт между каталитически активной Mo-S фазой и проводящим углеродным каркасом, способствуя эффективному переносу электронов и быстрому массообмену в процессе РВВ. Равномерное пространственное распределение молибдена и серы по всему каркасу N-УНС было дополнительно подтверждено элементным картированием методом ЭДС (рисунок 4.4), что свидетельствует об однородном осаждении тиомолибдатных соединений без образования макроскопических агломератов.

Дополнительные СЭМ изображения электродов N-УНС/АТМ с различной загрузкой АТМ (6, 9 и 12 циклов распылительного нанесения) приведены на рисунке 4.5. Эти изображения наглядно демонстрируют постепенное увеличение степени покрытия поверхности и толщины слоя АТМ с ростом числа циклов осаждения.

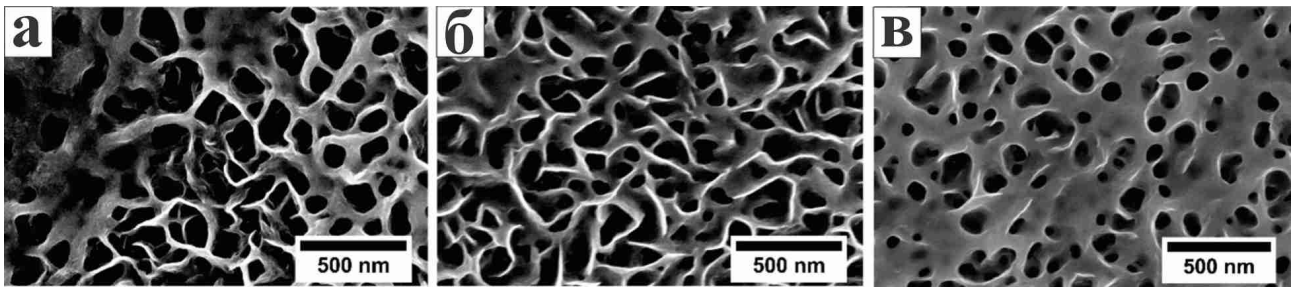


Рисунок 4.5 – СЭМ изображения электродов N-УНС/АТМ с различной загрузкой АТМ: (а) 6 циклов, (б) 9 циклов и (в) 12 циклов напыления

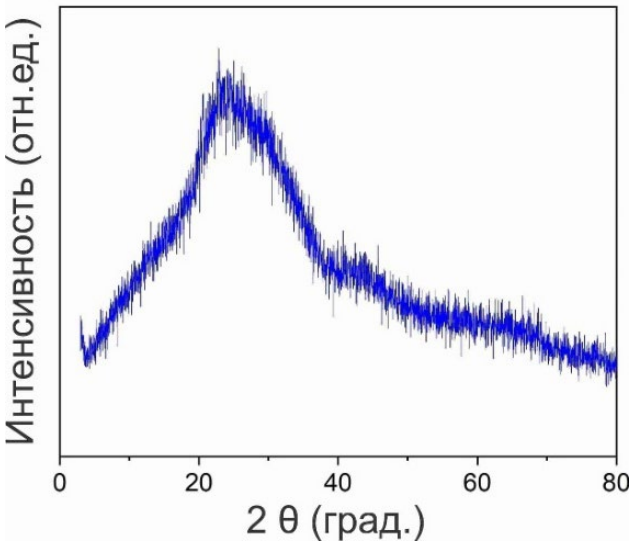


Рисунок 4.6 – XRD дифрактограмма плёнки, сформированной из АТМ на стеклянной подложке после обработки раствором

XRD спектры электродов Ti/N-УНС/АТМ показывают только дифракционные пики, соответствующие титану, тогда как кристаллические отражения АТМ или УНС не обнаружены из-за их низкой загрузки и отсутствия дальнего порядка. Для более детального изучения структуры АТМ после обработки раствором и осаждения были дополнительно выполнены XRD измерения плёнок, полученных из АТМ и нанесённых на стеклянные подложки. Как показано на рисунке 4.6, спектр характеризуется широким дифракционным гало в области 20-30°, что указывает на аморфную или локально упорядоченную структуру MoS_x, образованного из АТМ. Такое поведение соответствует молекулярно или кластероподобной природе тиомолибдата аммония после осаждения и согласуется с предыдущими данными по аморфным катализаторам РВВ на основе MoS_x и структурно неупорядоченным системам УНС.

Раман спектроскопия подтверждает присутствие соединений АТМ в структуре N-УНС. На рисунке 4.7 представлены эталонные Раман спектры АТМ и N-УНС. Для АТМ характерны полосы, соответствующие кластерам $[Mo_3S_{13}]^{2-}$: колебания мостиковых и терминальных связей S-S в области ~525-560 $см^{-1}$, валентные колебания Mo-S в диапазоне 280-400 $см^{-1}$, а также мода Mo_3-μ_3S около 450 $см^{-1}$, что хорошо согласуется с ранее опубликованными данными по тиомолибдатным кластерам [199, 200].

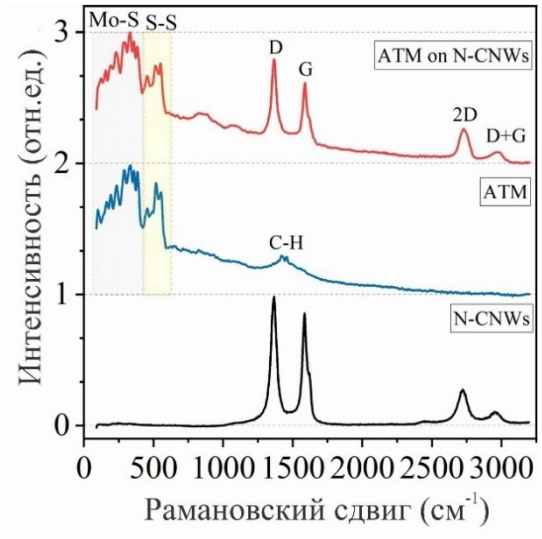


Рисунок 4.7 – Рамановские спектры исходного АТМ и исходных N-УНС. Указаны характерные колебательные моды Mo-S кластера $[Mo_3S_{13}]^{2-}$, а также полосы D/G/2D турбостратического углерода

Для N-УНС наблюдаются типичные полосы D, G и 2D турбостратического углерода, что указывает на высокую плотность дефектов и вертикально ориентированную графеноподобную морфологию. Для облегчения интерпретации спектров ниже в таблице 4.1 приведено обобщение назначений колебательных мод для обоих исходных компонентов.

Таблица 4.1. Назначение колебательных мод Рамана для исходного АТМ и N-УНС

Позиция пика, $см^{-1}$	Назначение
155	S-S
192	Mo-S
235	Mo-S
290	Mo-S
330	Mo-S
360	Mo-S
383	Mo-S
455	(Mo_3-μS) апикальная
515	(S-S) терминальная
555	(S-S) мостиковая
1420	CH_2
1460	CH_3

Для оценки эволюции АТМ в процессе осаждения было выполнено Раман картирование. Цветные карты (рисунок 4.8) демонстрируют распределение интенсивности сигнала в диапазоне 200-500 $см^{-1}$, а также соответствующие полночастотные Раман спектры (100-3200 $см^{-1}$) для электродов Ti/N-УНС/АТМ, полученных при 3, 6 и 9 циклах распылительного нанесения.

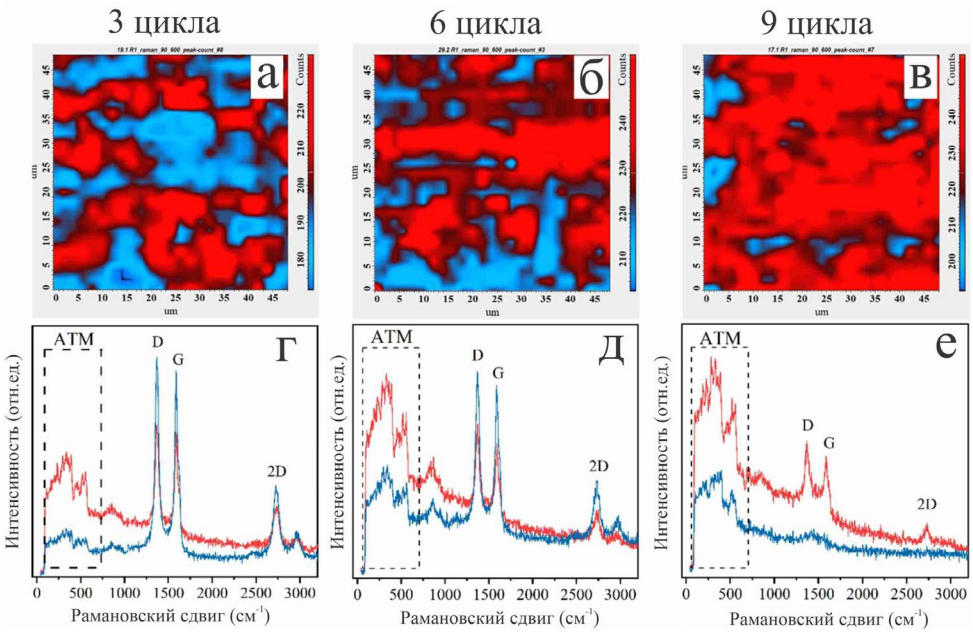


Рисунок 4.8 – Карты распределения интенсивности Рамановского сигнала в диапазоне 200-500 $см^{-1}$ (сверху) и соответствующие Рамановские спектры (снизу) электродов Ti/N-УНС/АТМ, полученных при 3 циклах (а, г), 6 циклах (б, д) и 9 циклах (в, е) осаждения слоёв АТМ

С увеличением загрузки АТМ наблюдается систематический рост интенсивности и пространственная гомогенизация сигнала Mo-S, что

свидетельствует о прогрессирующем покрытии поверхности и улучшении равномерности слоя АТМ на N-УНС. Увеличение числа циклов осаждения приводит к трансформации областей, соответствующих УНС (синие зоны), в области, доминируемые сигналом АТМ (красные зоны). Постепенное усиление интенсивности полос валентных колебаний Mo-S (200-450 $см^{-1}$), сопровождаемое уширением полос S-S и μ-S, указывает на рост концентрации и структурную реорганизацию кластеров $[Mo_3S_{13}]^{2-}$ внутри проводящей сети N-УНС. Отмеченные закономерности полностью соответствуют послойному механизму осаждения и хорошо коррелируют с улучшением электрокаталитической активности в РВВ на первых девяти циклах нанесения.

XPS (рисунок 4.9) была использована для подтверждения химического состава и электронных состояний N-УНС/АТМ с различным числом нанесённых слоёв АТМ. Обзорные спектры (рисунок 4.9а) отчётливо демонстрируют присутствие пиков Mo 3d, S 2p, C 1s, N 1s и O 1s, соответствующих основным элементам соединения $(NH_4)_2Mo_3S_{13}$ и подложки N-УНС. Постепенное увеличение интенсивности сигналов Mo и S с ростом числа слоёв указывает на прогрессивное накопление АТМ на поверхности N-УНС.

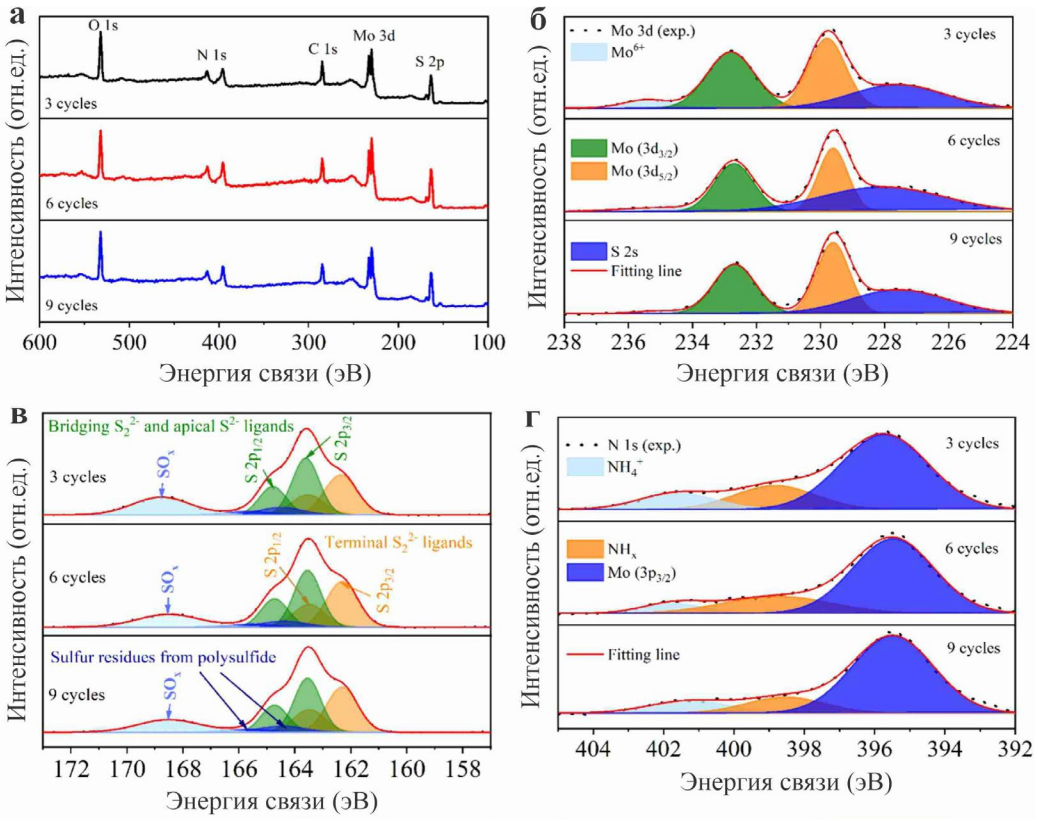


Рисунок 4.9 – XPS-спектры УНС/АТМ с различным числом нанесённых слоёв АТМ (3, 6 и 9 слоёв): (а) обзорные спектры, демонстрирующие характерные пики Mo 3d, S 2p, C 1s, N 1s и O 1s; (б) спектры Mo 3d, в которых наблюдается дублет Mo $3d_{5/2}$ и Mo $3d_{3/2}$, характерный для ионов Mo^{4+} в кластере $Mo_3S_{13}^{2-}$; (в) высокоразрешённые спектры S 2p, соответствующие связям Mo-S в анионе $Mo_3S_{13}^{2-}$; (г) спектры N 1s, относящиеся к катиону NH_4^+ в $(NH_4)_2MoS_4$

Спектр Mo 3d характеризуется дублетами при 229,5 эВ (Mo $3d_{5/2}$) и 232,6 эВ (Mo $3d_{3/2}$), что соответствует состоянию Mo^{4+} в кластерах АТМ. Слабая компонента при более высоких энергиях связи отнесена к незначительной доле окисленного молибдена Mo^{6+}. Значения энергий связи несколько ниже и существенно шире по сравнению с типичными для кристаллического 2H-MoS_2, что отражает пониженную симметрию и смешанную координацию серы (терминальную, мостиковую и дисульфидную) в кластере $Mo_3S_{13}^{2-}$. Аналогичные положения пиков и формы линий ранее наблюдались для изолированных кластеров $[Mo_3S_{13}]^{2-}$ и их нанесённых производных [201].

Для более детального анализа серного окружения спектры S 2p были разложены на три спин-орбитальных дублета (S $2p_{3/2}$ и S $2p_{1/2}$), разделённых примерно на 1,18 эВ с отношением площадей 2:1 (рисунок 4.9c). Дублет с низкой энергией связи около 162,0-162,3 эВ ($2p_{3/2}$) отнесён к терминальным лигандам S_2^{2-} кластера $[Mo_3S_{13}]^{2-}$. Второй дублет при 163,3-163,6 эВ ($2p_{3/2}$) соответствует мостиковым дисульфидным S_2^{2-} и апикальным S^{2-} лигандам в структуре кластера. Третий дублет с более высокой энергией связи (167-169 эВ) приписан остаточным полисульфидным и/или окисленным формам серы, происходящим из исходного прекурсора или образующимся в процессе обработки. Сосуществование терминальных и мостиковых дисульфидных видов наряду с незначительным вкладом полисульфидов является характерным спектральным признаком тиомолибдатов на основе Mo_3S_{13} и широко описано в литературе [187].

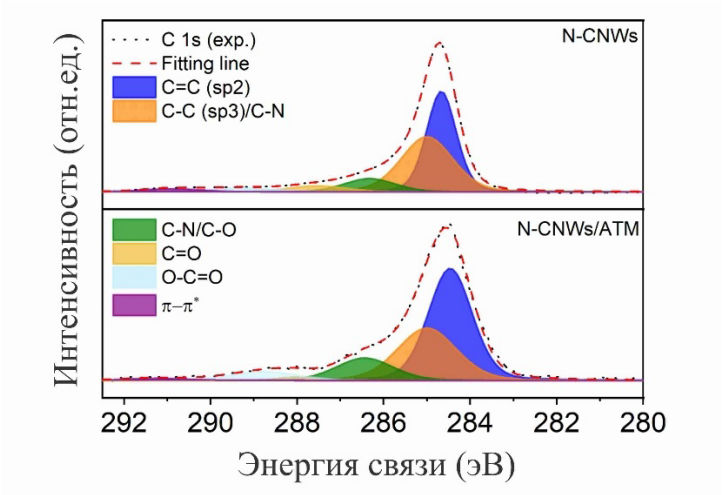


Рисунок 4.10 – Высокорасрешённые XPS спектры C 1s с деконволюцией пиков для исходного Ti/N-УНС и электрода Ti/N-УНС/АТМ

Высокорасрешённые спектры C 1s исходных N-УНС и N-УНС после нанесения слоя АТМ были разложены на компоненты для исследования межфазного электронного взаимодействия (рисунок 4.10). После осаждения АТМ общая интенсивность сигнала C 1s уменьшается из-за ослабления сигналом перекрывающего слоя Mo-S, поэтому дальнейший анализ сосредоточен на нормированных долях компонентов и сдвигах энергии связи (BE). Вклад sp^2-связей C=C увеличивается с 40,67% до 48,32% и демонстрирует отрицательный

сдвиг энергии связи (ΔBE = -0,21 эВ), тогда как компонент C-C/C-N (sp^3-подобный) уменьшается (таблица 4.2), что указывает на обогащение поверхности углерода sp^2-структурами и её электронную поляризацию после нанесения покрытия. Одновременно кислородсодержащие и углерод-гетероатомные компоненты демонстрируют заметные сдвиги энергии связи (например, C-O/C-N: +0,12 эВ; O-C=O: -0,54 эВ), что согласуется с изменениями локального химического окружения на границе раздела фаз.

Таблица 4.2. Результаты аппроксимации XPS пиков C 1s для исходных N-УНС и N-УНС/АТМ (энергии связи и относительные доли компонентов)

C 1s компонент	Исходный N-УНС (%)	N-УНС/АТМ (%)	Δ (%)	ΔBE (эВ)
C=C (sp^2)	40,67	48,32	+7,64	-0,21
C-C/C-N (sp^3)	38,79	30,21	-8,58	~0
C-O / C-N	9,26	12,61	+3,35	+0,12
C=O	4,90	1,24	-3,66	+0,53
O-C=O	3,61	6,06	+2,45	-0,54
П-π*	2,76	1,57	-1,19	+0,28

Спектры N 1s (рисунок 4.11 и таблица 4.3) дополнительно подтверждают перераспределение электронной плотности. Относительный вклад пиридинового и пиррольного азота увеличивается (от 33,91 до 61,19% и от 9,64 до 19,44%, соответственно), тогда как доля графитоподобного/кватернарного азота уменьшается (от 48,51 до 14,35%). Важно отметить, что пиридиновый азот смещается в область более низких энергий связи (-0,30 эВ), тогда как графитоподобный азот демонстрирует сдвиг к более высоким энергиям связи (+0,60 эВ), что указывает на межфазную поляризацию: графитовые домены становятся относительно электрон-дефицитными, тогда как краевые формы азота обогащаются электронной плотностью при контакте с Mo-S видами, образованными из АТМ.

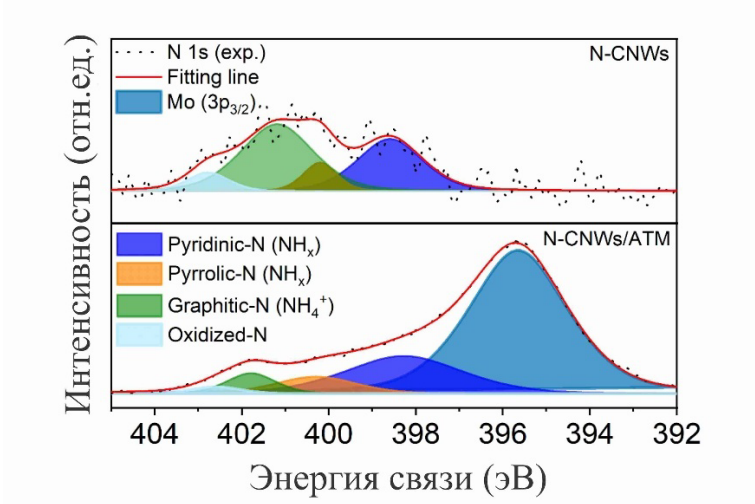


Рисунок 4.11 – Высокорасрешённые XPS спектры N 1s (с разложением пиков), сравнивающие исходные электроды Ti/N-УНС и Ti/N-УНС/АТМ

Совместно с расширенными спектральными особенностями Mo 3d и S 2p, характерными для аморфного MoS_x на основе кластеров Mo_3S_{13} (рисунок 4.9b,c), наблюдаемые изменения в спектрах C 1s и N 1s свидетельствуют о перераспределении заряда и сильной электронной связи между проводящими N-УНС и Mo-S доменами, что способствует более эффективной передаче электронов к активным РВВ (ненасыщенным/краевым) серным центрам.

Таблица 4.3. Результаты аппроксимации XPS пиков N 1s для исходных N-УНС и N-УНС/АТМ (энергии связи и относительные доли компонентов)

N 1s компонент	Исходный N-УНС (%)	N-УНС/АТМ (%)	Δ (%)	ΔBE (эВ)
Пиридиновый N	33,91	61,19	+27,28	-0,30
Пиррольный N	9,64	19,44	+9,80	+0,10
Графитовый N	48,51	14,35	-34,17	+0,60
Окисленный N	7,93	5,02	-2,91	-0,20

Спектры N 1s (рисунок 4.9г) содержат основную компоненту при ~400 эВ, которая отнесена к катионам аммония (NH_4^+), компенсирующим заряд кластера $[Mo_3S_{13}]^{2-}$, а также плечо при несколько меньших энергиях связи, соответствующее частично депротонированным видам NH_x В области более высоких энергий связи также наблюдается вклад линии Mo $3p_{3/2}$. Сохранение сигнала NH_4^+ указывает на то, что плёнки АТМ остаются лишь частично разложенными после отжига при 100 °C, что согласуется с предыдущими исследованиями, согласно которым АТМ сохраняет аммонийные группы вплоть до ~150-170 °C, прежде чем постепенно превращаться в аморфный MoS_x [188].

Наличие как моносульфидных, так и дисульфидных форм серы, наряду с центрами Mo^{4+} и противоионами NH_4^+, полностью соответствует канонической структуре кластера $Mo_3S_{13}^{2-}$, описанной в литературе [202]. Полученные результаты дополнительно подтверждают наблюдаемое каталитическое поведение в РВВ, где богатые краевыми состояниями Mo-S фрагменты и смешанная сульфидная координация играют ключевую роль в адсорбции водорода и кинетике реакции.

4.3 Электрокаталитическая активность $((NH_4)_2Mo_3S_{13})$/N-УНС

Каталитическая активность электродов Ti, Ti/N-УНС, Ti/АТМ и гибридных электродов Ti/N-УНС/АТМ в РВВ была исследована методом линейной развертки потенциала в 0,5 М H_2SO_4 с использованием полированного Pt электрода в качестве эталона. Для исключения вклада Ti подложки были измерены поляризационные кривые РВВ для чистого Ti до и после длительной электрохимической активации при одинаковых условиях, результаты представлены на рисунке 4.12а. Даже после активации катодная плотность тока для Ti остаётся значительно ниже, чем для Ti/N-УНС/АТМ, что указывает на то, что повышенная активность в РВВ не связана с Ti как токосъёмником. Для дополнительного подтверждения этого вывода мы также исследовали АТМ на

инертной графитовой подложке. Как показано на рисунке 4.12б, чистый графит проявляет пренебрежимо малую активность в РВВ, тогда как графит/АТМ демонстрирует выраженный катодный отклик, что подтверждает, что каталитическая активность обусловлена Mo-S фазой, образующейся из АТМ, а не подложкой.

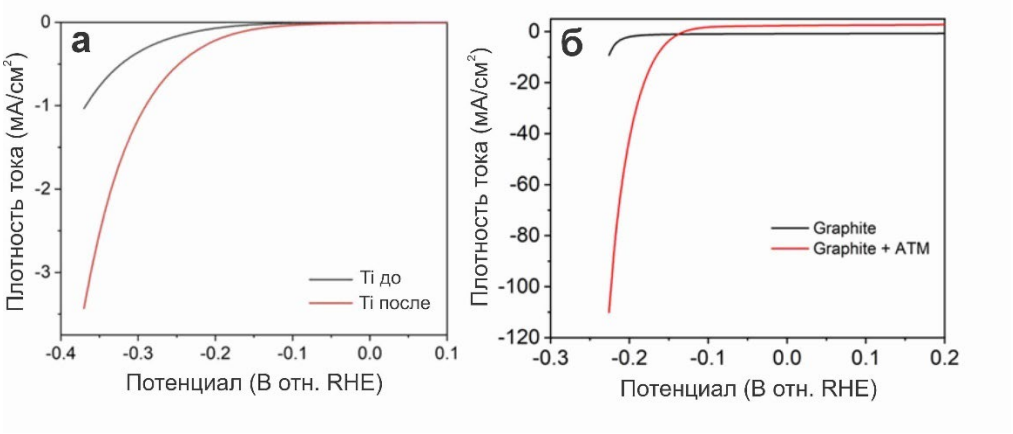


Рисунок 4.12 – (а) Поляризационные кривые РВВ для чистого Ti, измеренные до и после 50 ч электрохимической активации в кислой среде. (б) Поляризационные кривые РВВ для чистого графита и графита, покрытого АТМ

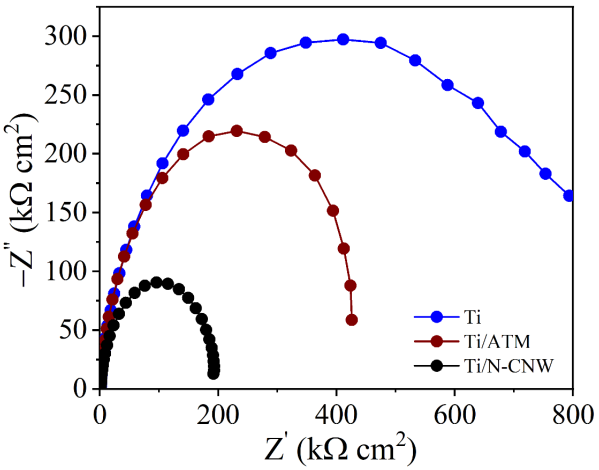


Рисунок 4.13 – Диаграммы Найквиста ЭИС для электродов чистого Ti, Ti/ATM и Ti/N-УНС, измеренные при потенциале -200 мВ относительно RHE в 0,5 М H_2SO_4. Существенно меньший радиус полудуги для электрода Ti/N-УНС указывает на наименьшее R_{ct}, что свидетельствует о более эффективном транспорте электронов и улучшенной межфазной кинетике по сравнению с Ti и Ti/ATM. Это подтверждает более высокую электрокаталитическую активность архитектуры на основе N-УНС в РВВ

На рисунке 4.14а показано, что как Ti/N-УНС, так и Ti/ATM демонстрируют лишь умеренную каталитическую активность по отдельности, что отражает ограниченное число доступных активных центров в исходных N-УНС и низкую проводимость молекулярных кластеров АТМ. Напротив, гибридный Ti/N-УНС/АТМ (9 слоёв) демонстрирует значительно более высокую

катодную плотность тока, достигает начала РВВ при гораздо более положительных потенциалах и приближается по поведению к Pt. Это указывает на благоприятное взаимодействие между проводящей N-допированной углеродной сетью и краевыми $[Mo_3S_{13}]^{2-}$ кластерами. Кроме того, проводящая каркасная структура N-УНС играет ключевую роль в обеспечении эффективного РВВ. Электрохимическая спектроскопия импеданса (рисунок 4.13) показывает, что Ti/N-УНС обладает значительно меньшим сопротивлением передачи заряда по сравнению с Ti или Ti/ATM, что подтверждает, что структура УНС обеспечивает быстрые каналы переноса электронов и электрохимически благоприятный интерфейс.

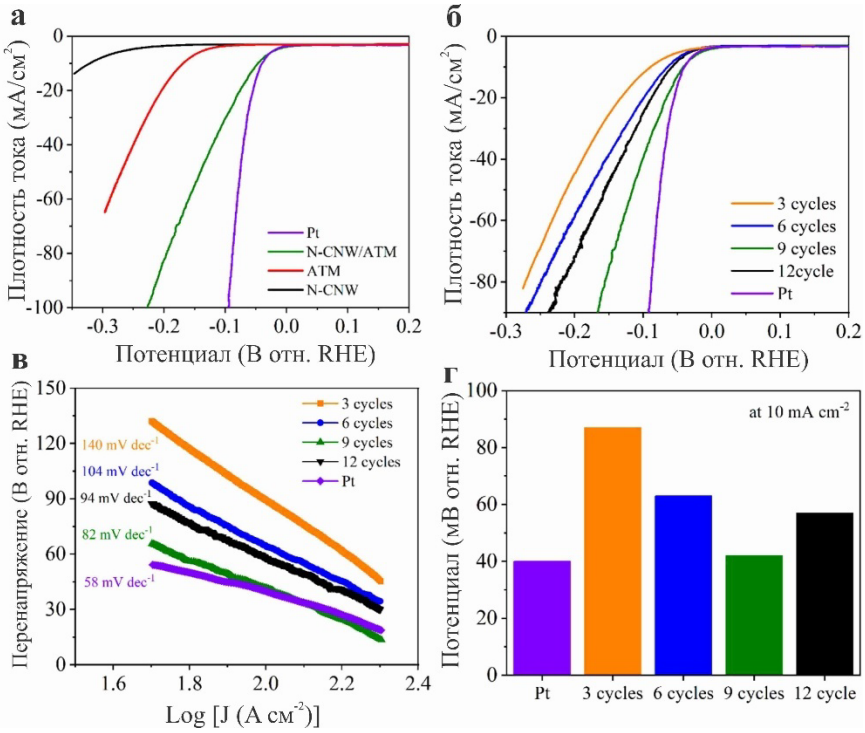


Рисунок 4.14 – Электрокаталитическая активность катализаторов Ti/N-УНС/ATM с различным числом циклов осаждения в РВВ в сравнении с платиной. (а) LSV для исходных электродов Ti/УНС, Ti/ATM, Ti/N-УНС/ATM (9 циклов) и Pt, зарегистрированные в 0,5 М H_2SO_4 при скорости сканирования 10 мВ·с$^{-1}$. (б) LSV-кривые электродов Ti/N-УНС/ATM, полученных при 3, 6, 9 и 12 циклах осаждения, а также коммерческого Pt для сравнения. (в) Соответствующие тафелевские зависимости, демонстрирующие изменение наклона Тафеля с увеличением числа циклов осаждения ATM. (г) Значения перенапряжения, необходимые для достижения плотности тока 10 мА·см$^{-2}$, показывающие повышение каталитической активности с ростом числа циклов и эталонную активность Pt

Для оптимизации загрузки катализатора ATM наносили в несколько циклов распылительного осаждения (3-12 циклов), а соответствующие LSV-кривые приведены на рисунке 4.14б. Увеличение числа циклов приводит к монотонному росту РВВ-активности вплоть до 9 циклов, при которых

наблюдается наилучший катодный отклик. Дальнейшее увеличение толщины слоя (12 циклов) сопровождается незначительным снижением активности, что, вероятно, связано с формированием более толстого и менее проницаемого слоя АТМ, затрудняющего доступ протонов и перенос заряда. Это подтверждает, что для максимальной реализации Mo-S активных центров необходим оптимальный баланс между степенью покрытия поверхности и транспортными путями.

Соответствующие тафелевские зависимости (рисунок 4.14в) показывают, что оптимизированный катализатор Ti/N-УНС/АТМ (9 циклов) характеризуется наклоном Тафеля 82 мВ·дек$^{-1}$, что ниже значений 104 и 94 мВ·дек$^{-1}$ для образцов с 3 и 6 циклами АТМ соответственно. В то же время для 12 циклов наблюдается значительно больший наклон – 140 мВ·дек$^{-1}$. Постепенное уменьшение наклона Тафеля при увеличении числа циклов от 3 до 9 свидетельствует об ускорении кинетики реакции и улучшении электронного транспорта по мере вовлечения большего числа кластеров АТМ в проводящую сеть N-УНС. Полученные значения находятся в типичном диапазоне для систем на основе АТМ-производных MoS_x и указывают на протекание РВВ по механизму Вольмера-Хейровского, где скорость-лимитирующей стадией является электрохимическая десорбция. Как и ожидалось, Pt демонстрирует наименьший наклон Тафеля (58 мВ·дек$^{-1}$) и служит эталоном.

Наблюдаемое кинетическое поведение согласуется с общепринятым механизмом катализа для тиомолибдат-производных Mo-S систем, в которых РВВ протекает преимущественно по пути Вольмера-Хейровского [203]. Начальная стадия адсорбции протона (стадия Вольмера: $H^+ + e^- \rightarrow H_{ads}$) реализуется на терминальных и мостиковых атомах серы кластера $[Mo_3S_{13}]^{2-}$, обладающих более высокой плотностью каталитически активных S^{2-} и S_2^{2-} центров по сравнению с кристаллическим MoS_2. Последующая стадия электрохимической десорбции (стадия Хейровского: $H_{ads} + H^+ + e^- \rightarrow H_2$) рассматривается как скорость-определяющая для АТМ-катализаторов, что соответствует значениям наклона Тафеля в диапазоне 80-120 мВ·дек$^{-1}$, широко представленным в литературе [204]. Таким образом, полученное значение 82 мВ·дек$^{-1}$ для оптимального электрода Ti/N-УНС/АТМ убедительно подтверждает данный механизм и демонстрирует, что интеграция кластеров АТМ в проводящий каркас N-УНС существенно облегчает перенос электронов и обеспечивает высокую каталитическую эффективность.

Сравнение перенапряжений при плотности тока 10 мА·см$^{-2}$ (рисунок 4.14г) дополнительно подчёркивает превосходные характеристики катализатора с 9 циклами осаждения, для которого требуется лишь ~45 мВ, что существенно ниже по сравнению с образцами с 3 циклами (~90 мВ) и 12 циклами (~80 мВ). Данная тенденция хорошо согласуется с результатами тафелевского анализа и подтверждает положительную роль оптимизированной загрузки АТМ, обеспечивающей максимальную плотность доступных Mo-S активных центров при сохранении эффективного переноса заряда в каркасе N-УНС.

В целом полученные результаты демонстрируют, что интеграция АТМ с N-УНС приводит к формированию высокоэффективного катализатора РВВ, активность которого может быть тонко настроена за счёт точного контроля

загрузки АТМ. Оптимизированная структура N-УНС/АТМ характеризуется быстрой кинетикой, низкими перенапряжениями и активностью, приближающейся к платине, что указывает на сильное синергетическое взаимодействие между молекулярными Mo-S кластерами и проводящим углеродным каркасом.

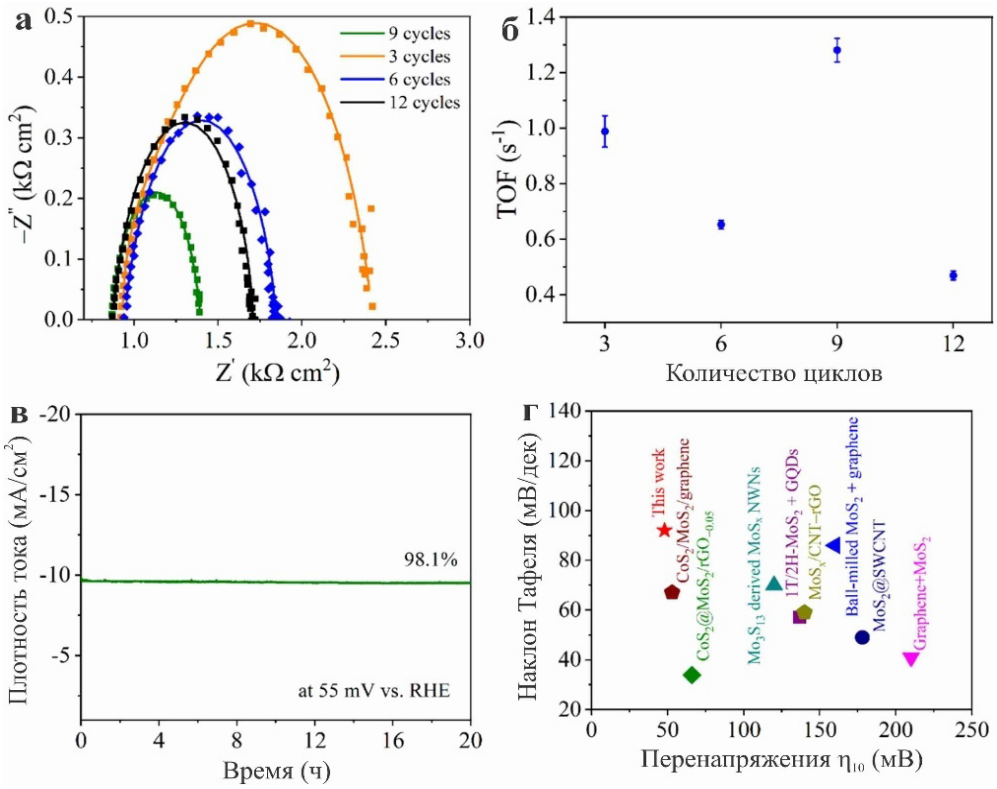


Рисунок 4.15 – Электрохимический анализ электродов Ti/N-УНС/АТМ. (а) Диаграммы Найквиста для электродов, полученных при 3, 6, 9 и 12 циклах осаждения, измеренные при потенциале -200 мВ относительно RHE в 0,5 М H_2SO_4. Наименьший радиус полудуги для образца с 9 циклами указывает на минимальное сопротивление переноса заряда, что подтверждает оптимальную кинетику электронного переноса. (б) Значения частоты оборота (TOF), рассчитанные при -55 мВ, демонстрируют максимальную собственную каталитическую активность при 9 циклах осаждения. (в) Хроноамперометрический тест стабильности оптимизированного электрода Ti/N-УНС/АТМ в течение 20 ч, показывающий сохранение 98,1% тока и отличную долговременную стабильность в РВВ. (г) Сравнение характеристик РВВ (η_{10} и наклон Тафеля) электрода Ti/N-УНС/АТМ с передовыми катализаторами на основе молибдена и серы, представленными в литературе

Диаграммы Найквиста (рисунок 4.15а) демонстрируют систематическое изменение R_{ct} с увеличением загрузки АТМ. Радиус полукруга последовательно уменьшается при переходе от 3 к 9 циклам осаждения, что свидетельствует об улучшении межфазной проводимости и ускорении кинетики переноса электронов. Это улучшение связано с формированием более непрерывной и

лучше связанной сети АТМ на проводящем каркасе N-УНС. Однако при 12 циклах осаждения полукруг вновь увеличивается, что указывает на избыточное накопление АТМ и образование более толстых, менее проводящих доменов, затрудняющих перенос заряда. Минимальное значение R_{ct}, наблюдаемое для образца с 9 циклами, полностью согласуется с его наилучшей активностью РВВ, выявленной в LSV и тафелевских измерениях. Спектры ЭИС были аппроксимированы с использованием эквивалентной схемы R_s-(R_{ct}‖CPE), а полученные значения R_{ct} приведены в таблице 4.4.

Таблица 4.4. Параметры аппроксимации ЭИС, полученные с использованием эквивалентной схемы R_s-(R_{ct}‖CPE) при потенциале -200 мВ относительно RHE

Образец	R_1=R_s (Ω см^2)	R_2 =R_{ct} (Ω см^2)
3 цикл	0,947	1,335
6 цикл	0,935	0,894
9 цикл	0,897	0,772
12 цикл	0,947	0,894

ECSA электродов N-УНС/АТМ была оценена по ёмкости C_{dl}, определённой из данных циклической вольтамперометрии, зарегистрированной в нефарадеевском потенциальном окне при различных скоростях сканирования (20-120 мВ·с$^{-1}$) (рисунок 4.16а).

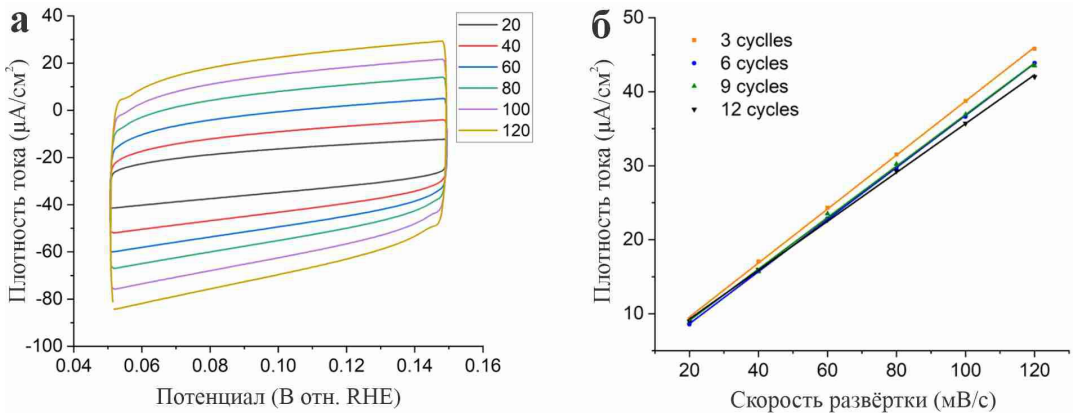


Рисунок 4.16 – (а) Циклические вольтамперограммы, зарегистрированные в нефарадеевском потенциальном окне при различных скоростях сканирования (20-120 мВ·с$^{-1}$) для электродов Ti/N-УНС/АТМ (9 циклов), (б) зависимость ёмкостной плотности тока (Δj/2) от скорости сканирования для электродов N-УНС/АТМ с различным числом циклов осаждения АТМ, линейная аппроксимация использована для определения C_{dl} и расчёта ECSA

Ёмкостная плотность тока, рассчитанная как $\Delta j = (j_a - j_c)/2$, демонстрирует линейную зависимость от скорости сканирования для всех образцов, что подтверждает ёмкостно-контролируемый характер процесса (рисунок 4.16б).

Таблица 4.5. Параметры ECSA, полученные на основе измерений ёмкости двойного электрического слоя (ECSA рассчитана по нефарадеевским CV при C_s = 0,04 мФ·см$^{-2}$)

Образец	C_{dl} (мФ см$^{-2}$)	ECSA (см^2)
3 цикл	0,365	9,1
6 цикл	0,352	8,8
9 цикл	0,348	8,7
12 цикл	0,330	8,25

Как показано в таблице 4.5, значения C_{dl} изменяются лишь незначительно с увеличением числа циклов осаждения АТМ и находятся в диапазоне 0,330-0,365 мФ·см$^{-2}$, что соответствует значениям ECSA 8,25-9,1 см^2. Такое небольшое различие указывает на то, что электрохимически активные площади поверхности электродов практически сопоставимы. Следовательно, наблюдаемые различия в активности РВВ не могут быть главным образом обусловлены изменениями ECSA. Более вероятно, что они связаны с оптимальной загрузкой АТМ и улучшенными характеристиками межфазного переноса заряда в гибридной архитектуре N-УНС/АТМ, которые играют ключевую роль в определении электрокаталитической эффективности.

Анализ TOF показывает, что электрод, полученный при 9 циклах осаждения, обладает наибольшей собственной каталитической активностью (1,28 с$^{-1}$), превосходя как недозагруженные (3 и 6 циклов), так и перезагруженный (12 циклов) образцы (рисунок 4.15б). При низких загрузках АТМ (3-6 циклов) ограниченное число экспонированных Mo-S краевых центров приводит к умеренным значениям TOF (0,65-0,99 с$^{-1}$). Увеличение загрузки до 9 циклов обеспечивает максимальную плотность доступных Mo-S активных центров при сохранении эффективного переноса электронов через каркас N-УНС. Напротив, избыточное осаждение АТМ (12 циклов) снижает TOF до 0,47 с$^{-1}$ вследствие частичной агрегации и формирования более толстых доменов, которые затрудняют перенос заряда и уменьшают доступность каталитически активных серных центров.

4.4 Стабильность и эффективность ($(NH_4)_2Mo_3S_{13}$)/N-УНС после РВВ

Хроноамперометрический тест стабильности, проведённый при потенциале -55 мВ относительно RHE, демонстрирует высокую долговременную стабильность оптимизированного электрода Ti/N-УНС/АТМ (рисунок 4.15в). Каталитический ток остаётся стабильным в течение 20 ч непрерывной работы, демонстрируя лишь незначительное снижение (~2%), что указывает на прочный межфазный контакт и стабильное каталитическое поведение при условиях постоянного потенциала. Для дополнительной проверки долговременной

стабильности в условиях, близких к практическим, были проведены дополнительные гальваностатические испытания стабильности при постоянной плотности тока 10 мА·см$^{-2}$ в течение 100 ч и 100 мА·см$^{-2}$ в течение 20 ч (рисунок 4.17а, б).

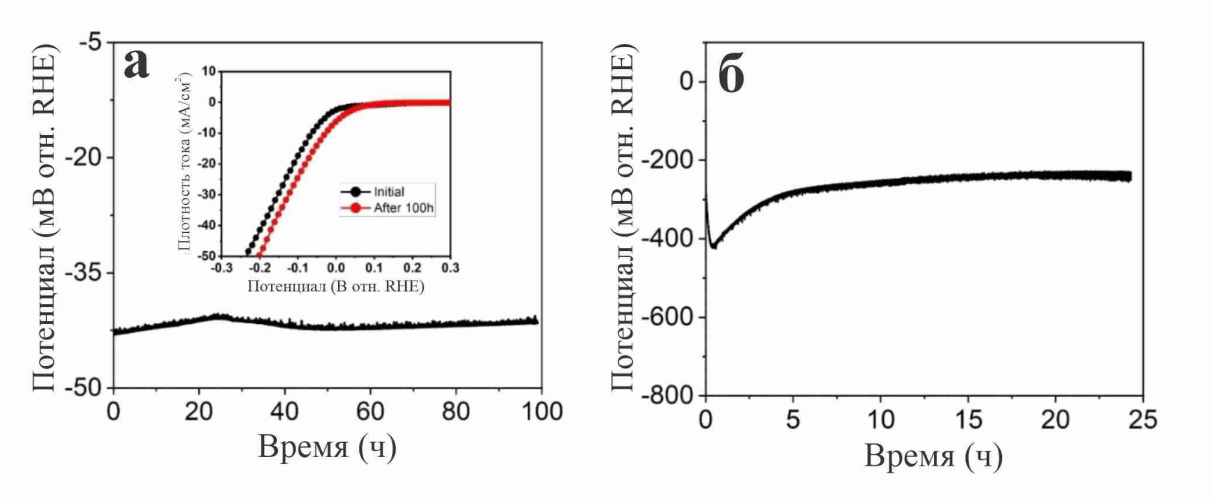


Рисунок 4.17 – (а) Хроноамперометрическая стабильность электрода Ti/N-УНС/АТМ при плотности тока 10 мА·см$^{-2}$ в течение 100 ч. (б) Тест долговечности при 100 мА·см$^{-2}$ в течение 20 ч в 0,5 М H_2SO_4

В обоих случаях электрод демонстрирует стабильную работу с минимальным дрейфом потенциала, что подтверждает его устойчивость как при умеренных, так и при высоких плотностях тока. Интенсивное образование пузырьков H_2 на поверхности Ti/N-УНС/АТМ во время хроноамперометрии показано на рисунке 4.18, что подтверждает высокую каталитическую активность оптимизированного электрода с 9 циклами осаждения.

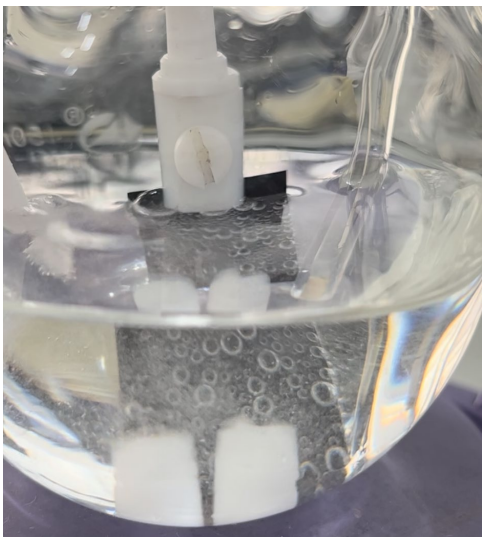


Рисунок 4.18 – Фотография эксперимента по РВВ, демонстрирующая интенсивное образование пузырьков H_2 на электроде Ti/N-УНС/АТМ (9 циклов) при проведении хроноамперометрии при -55 мВ относительно RHE

Таблица 4.6. Сравнение электрода Ti/N-УНС/АТМ с передовыми Mo/S-основанными электрокатализаторами РВВ на углеродных носителях, опубликованными за последние пять лет

Катализатор	Подложка	Электролит	Перенапряжение (η_{10}, мВ отн. RHE)	Наклон Тафеля (мВ·дек$^{-1}$)	Тест стабильности	Ссылка
1T/2H-MoS_2 + GQDs	Углеродная бумага	0,5 M H_2SO_4	136,9	57,1	24 часа	[205]
Измельченный MoS_2/G	Свободные частицы	0,5 M H_2SO_4	160	86	6000 циклов CV	[206]
MoS_2/G	rGO пена	0,5 M H_2SO_4	210	41		[207]
MoS_x/CN TerGO MoS_2/SW CNT	VTP	0,5 M H_2SO_4	140	59	1000 циклов CV	[208]
MoS_2/SW УНТ	SWУНТ	0,5 M H_2SO_4	178	49	1000 циклов CV	[209]
CoS_2/Mo S_2/rGO 0.05	GO	0,5 M H_2SO_4	66	33,9	1000 циклов CV	[210]
FeP/CoP	CC	0,5 M H_2SO_4	40	34	300 часа	[211]
$CoSe_2$/a-CoP	$CoSe_2$	0,5 M H_2SO_4	65	54	50 часа	[212]
FeNi/NG/ NCM/Mo S_2	FeNi/N-графен допированный	0,5 M H_2SO_4	79	40,2	10 часа	[213]
АТМ/N-УНС	Ti	0,5 M H_2SO_4	45	82	100 ч при 10 мА·см$^{-2}$	Данная работа

Более широкое сравнение оптимизированного катализатора N-УНС/АТМ с недавно опубликованными Mo- и S- содержащими электрокатализаторами РВВ на углеродных носителях представлено на рисунке 4.15г. На графике

суммированы значения η_{10} и наклона Тафеля, извлечённые из данных по современным катализаторам, опубликованным за последние пять лет. В таблице 4.6 приведены характеристики Mo/S-основанных катализаторов РВВ на углеродных подложках. Более низкое перенапряжение электрода Ti/N-УНС/АТМ (9 циклов) отчётливо превосходит большинство углерод-поддержанных систем MoS_2/MoS_x как по кинетическим, так и по термодинамическим показателям, при этом демонстрируя конкурентоспособный наклон Тафеля. Такая высокая эффективность подчёркивает оптимальное взаимодействие между проводящей сетью N-УНС и краеобогащёнными кластерами $[Mo_3S_{13}]^{2-}$, что обеспечивает высокую доступность активных центров и ускоренный перенос заряда.

Чтобы подтвердить, что измеряемый ток обусловлен РВВ, Фарадеевская эффективность была оценена путём сравнения экспериментально собранного объёма водорода с теоретическим значением, рассчитанным по заряду, прошедшему в процессе электролиза, согласно закону Фарадея. $n_{theor} = Q/2F$, где Q – общий заряд, прошедший через систему в процессе электролиза, а F – постоянная Фарадея (96485 Кл·моль$^{-1}$). Для эксперимента, проведённого при токе 50 мА в течение 2000 с, величина заряда составляет: $Q = I \times t$, $Q = 0{,}05 \times 2000 = 100$ Кл. Соответственно, теоретическое количество водорода равно: $n_{theor} = 100/(2 \times 96485) = 5{,}18 \times 10^{-4}$ моль. Экспериментально собранный объём водорода составил 15 мл, что соответствует: $n_{exp} = 6{,}12 \times 10^{-4}$ моль. Таким образом, относительная фарадеевская эффективность составляет: $FE(\%) = (6{,}12 \times 10^{-4} / 5{,}18 \times 10^{-4}) \times 100\% = 118\%$.

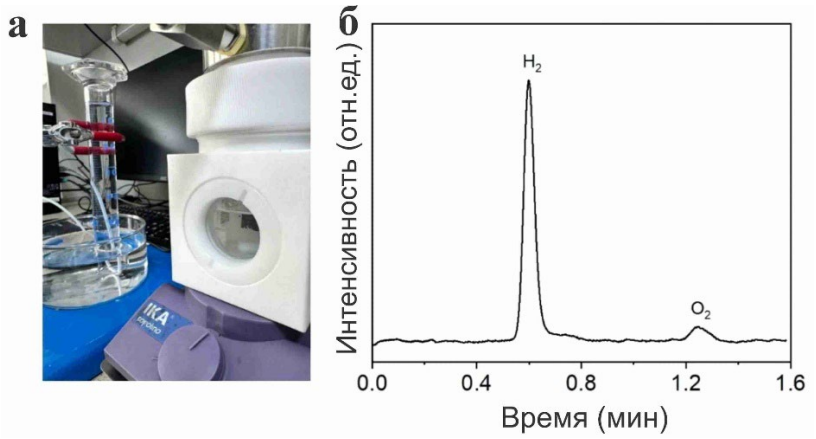


Рисунок 4.19 – (а) Экспериментальная установка для сбора водорода методом вытеснения воды во время измерений РВВ. (б) Хроматограмма газа

Экспериментально измеренный объём водорода хорошо согласуется с теоретическим значением, что указывает на то, что Фарадеевская эффективность РВВ близка к единице в пределах экспериментальной погрешности (рисунок 4.19а). Небольшое превышение значения 100% объясняется незначительными экспериментальными погрешностями, связанными с объёмным сбором газа методом вытеснения воды, такими как выделение растворённого водорода и

небольшие ошибки при считывании объёма. Дополнительный анализ с использованием газовой хроматографии подтвердил, что выделяющийся газ соответствует водороду (рисунок 4.19б).

Для оценки структурной целостности электрода Ti/N-УНС/АТМ в условиях РВВ было проведено сравнительное исследование методом СЭМ до и после длительной работы (рисунок 4.20). Изображения показывают, что трёхмерная пористая архитектура азот-допированных УНС в значительной степени сохраняется после электролиза. Не наблюдается признаков разрушения каркаса, отслоения или деградации, что свидетельствует о высокой механической прочности каркаса N-УНС в РВВ кислой среде. При увеличении масштаба можно заметить локальное утолщение и повышенную шероховатость краёв наностенок, что объясняется электрокаталитической перестройкой и перераспределением АТМ-образованных частиц во время работы. Такая морфологическая эволюция обычно связана с активацией катализаторов на основе тиомолибдатов и не указывает на структурный отказ. Напротив, она свидетельствует о формировании каталитически активных доменов Mo-S_x при сохранении электрической связности через каркас N-УНС.

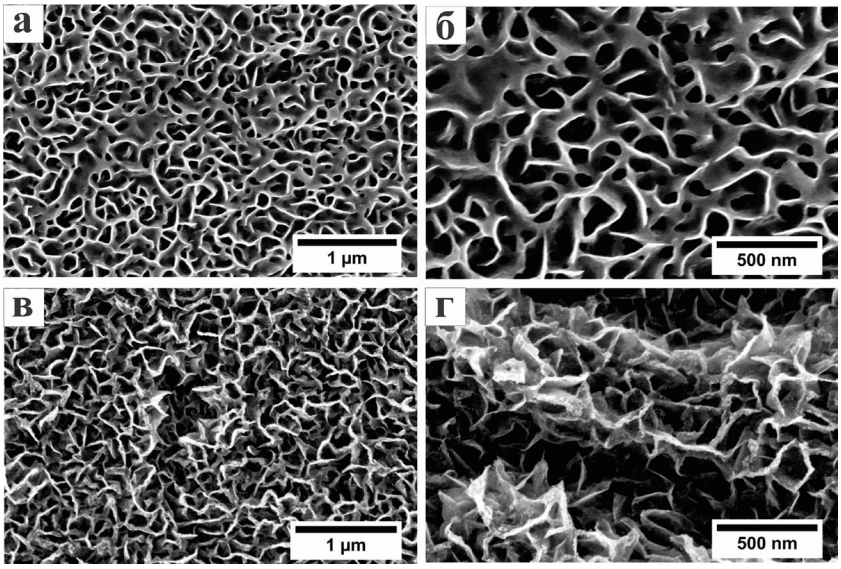


Рисунок 4.20 – СЭМ изображения электрода Ti/N-УНС/АТМ, снятые при разных увеличениях: (а,б) – исходный электрод до электролитических испытаний; (в,г) – электрод после длительной работы в процессе РВВ в 0,5 М H_2SO_4

ПЭМ изображения катализатора N-УНС/АТМ (рисунок 4.21а) показывают, что MoS_x, полученные из АТМ, равномерно распределены по каркасу УНС на наноуровне, без образования крупных агломератов. Явных решётчатых структур не наблюдается, что соответствует аморфной или кластероподобной природе MoS_x, полученного из тиомолибдата. Важно отметить, что после тестирования стабильности РВВ (10 мА, 20 ч, H_2SO_4) общая морфология практически не изменилась, что свидетельствует о хорошей

структурной стабильности; наблюдаются лишь слегка более перекрывающиеся плотные участки, при этом серьёзной деградации не выявлено (рисунок 4.21б).

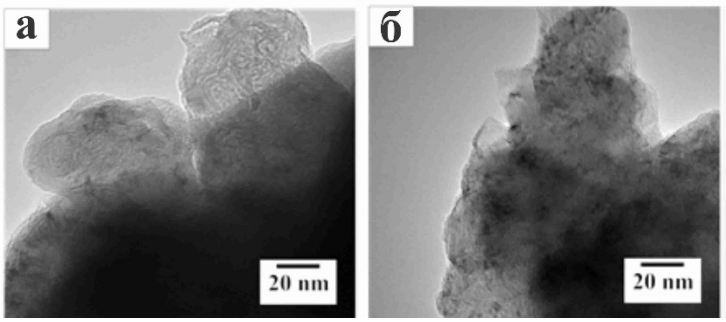


Рисунок 4.21 – ПЭМ изображения N-УНС/АТМ: (а) до проведения РВВ и (б) после теста РВВ на стабильность (10 мА, 20 ч)

Химическая стабильность катализатора N-УНС/АТМ до и после длительной работы в РВВ была исследована методами XPS и Рамановской спектроскопии (рисунок 4.22 и таблица 4.7).

Таблица 4.7. Значения площадей (А), рассчитанные для линий Mo 3d, S 2p и N 1s в XPS спектрах

Mo 3d	А: до	А: до, %	А: после	А: после, %
Mo^{6+}	25 284	8,27	38 053	18,39
Mo $3d_{3/2}$	108 848	35,62	89 107	43,06
Mo $3d_{5/2}$	110 623	36,20	51 572	24,92
S 2s	60 794	19,90	28 227	13,64
S 2p	А: до	А: до, %	А: после	А: после, %
Терминальная S^{2-} $2p_{3/2}$	31 785,14	27,59	27 556,74	45,16
Терминальная S^{2-} $2p_{1/2}$	15 892,57	13,80	13 778,37	22,58
Мостиковая/апикальная S_2^{2-} $2p_{3/2}$	37 257,76	32,34	8 444,51	13,84
Мостиковая/апикальная S_2^{2-} $2p_{1/2}$	18 628,88	16,17	4 222,25	6,92
Остаточная S_x $2p_{3/2}$	7 750,36	6,73	4 675,88	7,66
Остаточная S_x $2p_{1/2}$	3 875,18	3,36	2 337,94	3,83
SO_x	24 657,27	17,63	12 934,76	17,49
N 1s	А: до	А: до, %	А: после	А: после, %
Mo $3p_{3/2}$	74 692	69,03	43 075	46,44
NH_x	25 212	23,30	33 626	36,25
NH_4^+	8 297	7,67	16 051	17,31

XPS-спектры Mo 3d показывают, что молибден как до, так и после длительной эксплуатации РВВ преимущественно находится в состоянии Mo^{4+}, при этом основной дублет Mo $3d_{5/2}$-Mo $3d_{3/2}$ с максимумами около ~229,5/232,6

эВ характерен для Mo-S координации (рисунок 4.22а). После РВВ в H_2SO_4 в спектре Mo 3d электрода Ti/N-УНС/АТМ наблюдается увеличение вклада Mo (VI), что указывает на слабое поверхностное окисление (образование Mo-O/MoO_x или смешанных MoO_xS_y-фаз). При этом дублет, связанный с Mo-S связями, сохраняется отчётливо, что свидетельствует о сохранении активных Mo-S мотивов и о том, что наблюдаемые изменения в основном ограничены поверхностной реконструкцией, а не деградацией объёма материала.

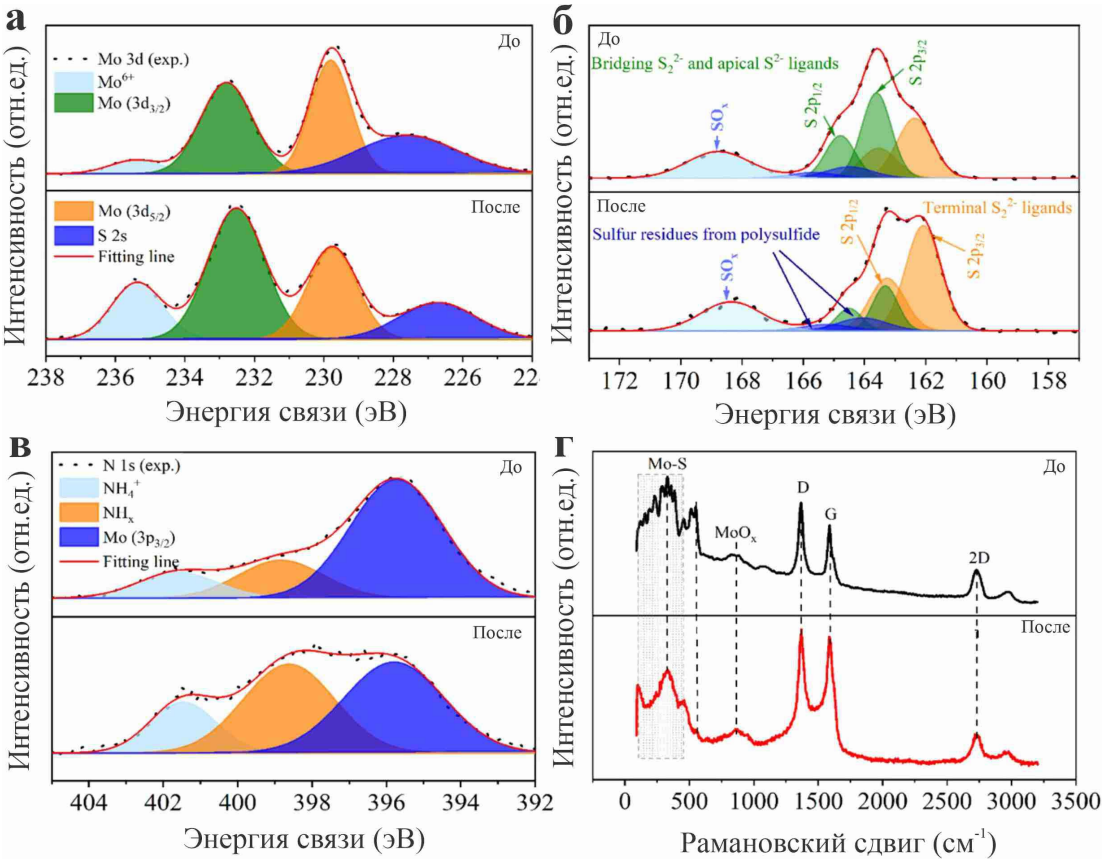


Рисунок 4.22 – Высокоразрешённые XPS спектры N-УНС/АТМ с тремя нанесёнными слоями АТМ до и после электрохимических измерений: (а) область Mo 3d, демонстрирующая характерный дублет Mo $3d_{5/2}$-Mo $3d_{3/2}$, связанный с окружением Mo-S в кластере $[Mo_3S_{13}]^{2-}$, при наличии небольшого вклада Mo^{6+}, вероятно обусловленного поверхностным окислением; (б) область S 2p, отнесённая к серосодержащим компонентам аниона $[Mo_3S_{13}]^{2-}$, включая составляющие, соответствующие мостиковым/апикальным лигандам S_2^{2-} и терминальным лигандам S_2^{2-}; также отмечаются слабые сигналы SO_x и возможные следы остаточной серы из полисульфидного раствора; (в) область N 1s, в которой доминирует компонент NH_4^+, соответствующий тиомолибдату аммония (АТМ, $(NH_4)_2Mo_3S_{13}$), а также присутствует дополнительный вклад, связанный с NH_x-группами; (г) Рамановские спектры N-УНС/АТМ до и после электрохимических измерений

В области S 2p для исходного образца наблюдаются три характерных дублета, соответствующие кластеру $Mo_3S_{13}^{2-}$: (1) терминальные лиганды S_2^{2-} при

~162,0-162,3 эВ, (2) мостиковые S_2^{2-} и апикальные S^{2-} лиганды при ~163,3-163,6 эВ и (3) остаточные полисульфидные/окисленные формы серы при ~167-169 эВ (рисунок 4.22б). Количественное соотношение серосодержащих видов, полученное из аппроксимации спектров S 2p, приведено в таблице 4.8. После испытаний РВВ наблюдается выраженное перераспределение серных окружений: доля терминальной серы существенно возрастает, вклад мостиковой/апикальной серы уменьшается, тогда как относительное содержание остаточных серных видов остаётся практически неизменным. Такая эволюция указывает на удаление лабильных серных форм и формирование более восстановленной и стабилизированной поверхности Mo-S_x в катодных условиях РВВ. Подобная химическая «активация» хорошо согласуется с высокой каталитической эффективностью электрода (η_{10} = 45 мВ, наклон Тафеля 82 мВ·дек$^{-1}$) и сохранением 98,1% исходного тока в течение 20 ч при -55 мВ. Таким образом, изменения в области S 2p после эксплуатации отражают скорее стабилизацию/активацию поверхности, нежели её деградацию, и подтверждают устойчивую активность РВВ и долговечность катализатора.

Таблица 4.8. Количественный XPS анализ серосодержащих компонентов до и после РВВ

Сернистые компоненты	Назначение	Площадь до (%)	Площадь после (%)
Терминальная сера	Терминальные лиганды S^{2-}	34,09	59,90
Мостиковая / апикальная сера	Мостиковые S_2^{2-} и апикальные лиганды S^{2-}	39,96	17,13
Остаточная сера	Полисульфидные компоненты S_x	8,31	9,48
Окисленная сера	Компоненты SO_x	17,63	17,49

В области N 1s исходный спектр характеризуется выраженной полосой при ~400 эВ, соответствующей катионам NH_4^+, ассоциированным с кластером $Mo_3S_{13}^{2-}$ (рисунок 4.22в). После РВВ в спектре N 1s электрода Ti/N-УНС/АТМ наблюдается существенное перераспределение азотсодержащих компонентов: относительный вклад линии Mo $3p_{3/2}$ уменьшается (с 69,0% до 46,4%), тогда как доля компонента NH_x возрастает (с 23,3% до 36,3%) вместе с заметным увеличением содержания NH_4^+ (с 7,7% до 17,3%) (таблица 4.7). Эти изменения свидетельствуют о частичной поверхностной реконструкции и протонировании слоя, производного от АТМ, в кислой среде, вследствие чего азотсодержащие фрагменты становятся более выраженными на поверхности после эксплуатации.

Рамановские спектры (рисунок 4.22г) дополнительно подтверждают выводы, сделанные на основе XPS. До испытаний чётко фиксируются характерные колебательные моды Mo-S и S-S, присущие АТМ. После тестирования РВВ их интенсивность уменьшается, а полосы становятся менее выраженными, что отражает потерю молекулярного порядка и формирование

аморфной фазы MoS_x. В целом совокупный анализ XPS и Рамановской спектроскопии показывает, что слой АТМ в процессе РВВ подвергается структурной реконструкции: возрастает содержание групп NH_4^+, частично реорганизуется окружение S^{2-}/S_2^{2-}, а кластеры постепенно трансформируются в более стабильную MoS_x -подобную фазу. Несмотря на эти изменения, каркас Mo-S сохраняется, что и обеспечивает устойчивую активность РВВ катализатора.

В целом совместный анализ XPS и Рамановских данных указывает на выраженную поверхностную реконструкцию слоя, производного от АТМ, в ходе РВВ. В области Mo 3d наблюдается увеличение вклада окисленных форм Mo одновременно с уменьшением сигнала S 2s, тогда как огибающая S 2p эволюционирует от дисульфидно/полисульфидных форм серы к более сульфидным окружениям, что согласуется с формированием MoS_x -подобной поверхности. Параллельно в области N 1s фиксируется рост вклада NH_x и NH_4^+ компонентов, указывающий на сохранение и/или протонирование аммоний-содержащих фрагментов, а не на их удаление. Несмотря на данные изменения, признаки Mo-S связей сохраняются, что объясняет устойчивую активность РВВ катализатора при длительной эксплуатации.

Для выяснения причин повышенной активности РВВ электрода Ti/N-УНС/АТМ предложен механизм «структура-реакционная способность», основанный на интеграции молекулярных особенностей Mo-S-кластеров, производных от АТМ, с проводящей архитектурой N-УНС (рисунок 4.23). В исходном состоянии кластеры $[Mo_3S_{13}]^{2-}$ содержат терминальные дисульфидные лиганды, мостиковые фрагменты S_2^{2-} и апикальные атомы S^{2-}, которые в совокупности обеспечивают высокую плотность координационно ненасыщенных серных центров, благоприятных для адсорбции протонов.

При приложении катодного потенциала стадия Вольмера ($H^+ + e^- \rightarrow H^*$) преимущественно протекает на этих серных краевых центрах, для которых энергия адсорбции водорода близка к термонейтральной по сравнению с базальными плоскостями кристаллического MoS_2. Эффективный транспорт электронов к активным центрам Mo-S обеспечивается вертикально ориентированным каркасом N-УНС, формирующим непрерывные низкоомные пути от титанового токосъёмника к молекулярным Mo-S доменам.

С учётом экспериментально полученного наклона Тафеля ~82 мВ·дек$^{-1}$, РВВ протекает преимущественно по механизму Вольмера-Хейровского, при этом электрохимическая стадия десорбции (стадия Хейровского: $H^* + H^+ + e^- \rightarrow H_2$) является лимитирующей по скорости. В ходе длительной работы в условиях РВВ фаза, производная от АТМ, подвергается активационно-индуцированной реконструкции, включающей частичное удаление катионов NH_4^+ и реорганизацию серных лигандов, что приводит к формированию аморфной MoS_x -фазы, обогащённой каталитически доступными серными центрами. Каркас N-УНС стабилизирует формирующиеся MoS_x -домены и сохраняет электрическую связность, обеспечивая устойчивую активность и высокую долговечность электрода.

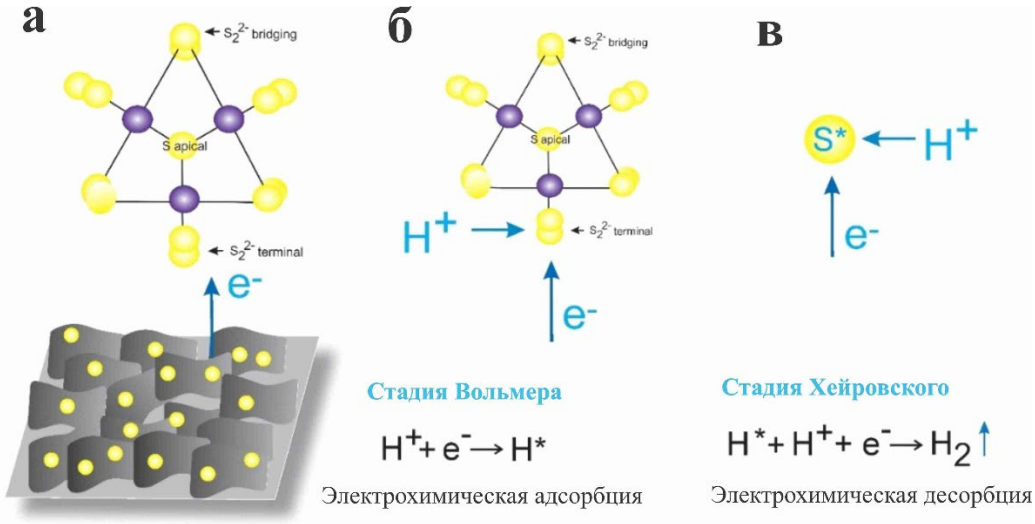


Рисунок 4.23 – Предлагаемая механистическая схема РВВ на электродах Ti/N-УНС/АТМ. (а) Исходная структура молекулярного кластера $[Mo_3S_{13}]^{2-}$, содержащего терминальные лиганды S_2^{2-}, мостиковые лиганды S_2^{2-} и апикальные лиганды S S^{2-}, которые выступают в качестве каталитически активных серных центров. (б) Перенос электронов через вертикально ориентированные проводящие азот-допированные УНС обеспечивает быструю доставку заряда к кластерам Mo-S на стадии Вольмера ($H^+ + e^- \rightarrow H_{ads}$). (в) Десорбция водорода по стадии Хейровского ($H_{ads} + H^+ + e^- \rightarrow H_2$), идентифицированная как лимитирующая по скорости стадия реакции

В целом, улучшенные характеристики РВВ обусловлены синергетическим сочетанием серообогащённых молекулярных активных центров, эффективного транспорта электронов в архитектуре N-УНС и активационно-индуцированной структурной реконструкции катализатора.

Превосходные показатели активности РВВ катализатора Ti/N-УНС/АТМ обусловлены синергетическим взаимодействием архитектуры электрода, молекулярной Mo-S -химии, оптимизированной загрузки активного компонента и электрохимической реконструкции в рабочих условиях. Вертикально ориентированные N-УНС образуют проводящий и открытый каркас, который обеспечивает эффективный транспорт электронов, прочное закрепление кластеров АТМ и их равномерное распределение, а также высокую доступность Mo-S активных центров.

Изменение загрузки АТМ выявляет вулканообразную зависимость активности РВВ. При низкой загрузке (3-6 циклов) плотность активных серных центров недостаточна, тогда как избыточное осаждение (12 циклов) приводит к формированию более толстых и менее проводящих доменов, затрудняющих транспорт протонов и увеличивающих сопротивление переноса заряда. Оптимальная загрузка, соответствующая девяти циклам осаждения, обеспечивает баланс между плотностью активных центров и электронной проводимостью, что приводит к минимальному сопротивлению и максимальной каталитической эффективности.

В процессе РВВ АТМ подвергается контролируемой структурной реконструкции, что подтверждается данными XPS и Раман спектроскопии, включающую реорганизацию поверхности и перераспределение аммоний-связанных видов и серных лигандов. Этот процесс активации увеличивает плотность ненасыщенных серных центров, при этом сохраняя каркас Mo-S. Каркас N-УНС обеспечивает электрическую проводимость и структурную целостность развивающихся доменов MoS_x, что позволяет электродам сохранять около 98% своей активности после 20 часов непрерывной работы.

В целом, совокупное влияние проводящей архитектуры электрода, серообогащённого молекулярного прекурсора, оптимальной загрузки и активационно-индуцированной аморфизации формирует целостную взаимосвязь «структура – свойства – механизм», позволяющую электроду Ti/N-УНС/АТМ демонстрировать низкое перенапряжение, быстрые кинетические характеристики и высокую долговечность.

Выводы по разделу 4

Таким образом, гибридный электрокатализатор на основе АТМ, закреплённого на N-УНС, был успешно разработан и продемонстрировал высокую эффективность в РВВ в кислой среде. Вертикально ориентированный, высокопроводящий каркас N-УНС обеспечивал эффективный перенос заряда и предоставлял большое количество центров для закрепления молекулярных кластеров Mo_3S_{13}. Одновременно контролируемое нанесение АТМ методом аэрозольного распыления позволило точно регулировать плотность каталитически активных центров. Систематическая оптимизация загрузки АТМ показала, что 9 циклов осаждения обеспечивают наиболее сбалансированную конфигурацию, при которой плотность активных Mo-S центров максимальна без ухудшения путей электронного переноса. В результате электрод Ti/N-УНС/АТМ продемонстрировал перенапряжение 45 мВ при плотности тока 10 $мА \cdot см^{-2}$, наклон Тафеля 82 $мВ \cdot дек^{-1}$ и наибольшую TOF 1,28 $с^{-1}$ среди всех исследованных образцов. Метод ЭИС подтвердил минимальное сопротивление переноса заряда для оптимально загруженного электрода, что хорошо коррелирует с его превосходной каталитической активностью. Длительные испытания показали высокую стабильность катализатора: сохранение 98 % начального тока после 20 ч непрерывной работы. В целом, сбалансированное сочетание молекулярных кластеров АТМ и архитектуры N-УНС обеспечивает быстрые кинетические характеристики реакции, высокую внутреннюю активность и отличную долговечность, что позиционирует электрод Ti/N-УНС/АТМ как перспективный, масштабируемый и экономически эффективный катализатор в РВВ для устойчивого производства водорода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе выполнено исследование синтеза, структуры и электрохимических свойств УНС и гибридных электрокаталитических систем на их основе, предназначенных для повышения эффективности РВВ в кислой среде. Актуальность проведённых исследований обусловлена необходимостью разработки эффективных, стабильных и экономически доступных электрокатализаторов, способных заменить традиционные материалы на основе благородных металлов в системах электрохимического получения водорода. В работе особое внимание уделено установлению взаимосвязи между условиями формирования углеродных наноструктур, их структурными характеристиками и каталитическими свойствами, а также разработке рациональных архитектур гибридных электродов на основе УНС.

Показано, что УНС, синтезированные методом CCP-PECVD на различных подложках (кварц, SS304, Ta и Ti), характеризуются существенно различающимися морфологическими и структурными параметрами, что обусловлено влиянием природы подложки на процессы нуклеации и роста наноструктур. Установлено, что металлические подложки, особенно титан, способствуют более интенсивному росту УНС с повышенной плотностью и увеличенной толщиной стенок, что связано с более эффективным теплоотводом. В то же время УНС, сформированные на кварцевых подложках, демонстрируют более высокую степень структурной упорядоченности графеноподобных слоев, что подтверждается результатами Рамановской спектроскопии и XRD. Электрохимические исследования показали, что эволюция морфологии УНС существенно влияет на катодные характеристики электродов. Для кварцевых подложек наблюдается увеличение катодного тока до времени роста 90 мин вследствие развития пористой структуры и увеличения активной площади поверхности, тогда как дальнейшее увеличение времени осаждения приводит к снижению электрохимической активности из-за вторичного роста и переосаждения наноструктур. УНС, сформированные на подложке SS304, проявляют пассивирующее действие, снижая катодный ток по сравнению с исходной металлической поверхностью. Напротив, Ti/УНС демонстрируют устойчивое увеличение катодного тока при увеличении времени осаждения, что свидетельствует о формировании эффективного проводящего каркаса и сильном межфазном взаимодействии между наностенками и металлической подложкой.

На основе полученных результатов разработан композитный электрод Ti/УНС/WO_3, в котором вертикально ориентированные УНС формируют высокопроводящую трехмерную архитектуру с развитой поверхностью, обеспечивающую эффективный транспорт электронов и доступ электролита к каталитически активным центрам, тогда как оксид вольфрама выполняет роль активного каталитического компонента. Результаты XRD и спектроскопии Рамана подтверждают формирование композитной структуры и наличие

моноклинной фазы WO_3, а данные XPS указывают на преобладание состояния W^{6+} в оксидном слое. Электрохимические исследования в растворе 0,5 М H_2SO_4 показали, что разработанный электрод характеризуется высокой активностью в РВВ, демонстрируя низкое перенапряжение η_{10} = 40,9 мВ, наклон Тафеля 76 мВ·дек$^{-1}$ и сниженное сопротивление переноса заряда. Проведённые долговременные испытания подтвердили высокую электрохимическую стабильность системы. Структурные и спектроскопические исследования после электрохимического тестирования показали сохранение морфологии, фазового состава и химического состояния поверхности, что свидетельствует о высокой устойчивости разработанного композитного электрода в условиях РВВ.

Дальнейшее развитие концепции гибридных наноструктур реализовано при создании электрокатализатора на основе молекулярных кластеров АТМ, закреплённых на азот-допированных УНС. Вертикально ориентированная структура N-УНС обеспечивает высокую электропроводность и развитую поверхность, способствующую эффективному закреплению каталитически активных кластеров Mo_3S_{13}. Использование метода аэрозольного распыления позволило точно контролировать загрузку АТМ и оптимизировать плотность активных центров. Установлено, что наиболее эффективной является конфигурация с девятью циклами осаждения, при которой достигается оптимальный баланс между количеством активных центров и эффективностью переноса электронов. Разработанный электрод Ti/N-УНС/АТМ демонстрирует высокую электрокаталитическую активность в РВВ, характеризующуюся перенапряжением 45 мВ при плотности тока 10 мА·см$^{-2}$, наклоном Тафеля 82 мВ·дек$^{-1}$ и максимальным значением частоты оборота 1,28 с$^{-1}$. Метод ЭИС показал минимальное сопротивление переноса заряда для оптимально загруженного электрода. Длительные испытания подтвердили высокую стабильность катализатора, обеспечивающего сохранение около 98 % начальной активности после 20 часов непрерывной работы.

Таким образом, результаты диссертационного исследования демонстрируют, что использование УНС в качестве проводящего и структурно развитого каркаса в сочетании с оксидными и молекулярными каталитическими компонентами является эффективной стратегией создания высокоактивных и устойчивых электрокатализаторов РВВ. Предложенные гибридные системы характеризуются высокой каталитической активностью, долговременной стабильностью и могут быть получены с использованием относительно простых и масштабируемых методов синтеза. Полученные результаты вносят вклад в развитие научных основ проектирования наноструктурированных электрокатализаторов и открывают перспективы практического применения разработанных материалов в электрохимических системах для устойчивого и экологически безопасного производства водорода.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Allal Z., Noura H. N., Salman O., et al. A review on machine learning applications in hydrogen energy systems // International Journal of Thermofluids.- 2025. - Vol. 26. - P. 101119.

2. Xie Y., Dong J., Li Y., et al. Stress-mediated copper-molybdenum alloy enables boosted hydrogen evolution activity // Acta Materialia.- 2025. - Vol. 286. - P. 120706.

3. Serafin J., Farid G., Chaitoglou S., et al. Hierarchical graphene nanowalls/Ti, Mo-MXene nano compounds for enhanced electrocatalytic hydrogen evolution // International Journal of Hydrogen Energy.- 2025. - Vol. 165. - P. 150886.

4. Abdelghany M. B., Shafiqurrahman A., Al-Durra A., et al. Hydrogen energy systems for decarbonizing smart cities and industrial applications: A review // Renewable and Sustainable Energy Reviews.- 2026. - Vol. 226. - P. 116370.

5. Qian R., Hao S., Zou X., et al. Technological developments and feasibility of hydrogen energy systems: production, storage, and distribution // Fuel.- 2026. - Vol. 409. - P. 137917.

6. Zhang Z. The Ecology and Future of Hydrogen Energy // 2026. - P. 131–155.

7. Yang F., Pan Y. An emerging 2D borophene nanomaterial: Synthesis, properties and hydrogen energy applications // Coordination Chemistry Reviews.- 2025. - Vol. 545. - P. 217015.

8. Karthikeyan N., Pradeepa P., Verma P. K., et al. Effect of collective parameters green hydrogen production using corn cob and assessment of performance, combustion and emission characteristics in agriculture diesel engine // Environment, Development and Sustainability.- 2024. - Vol. 27, № 7. - P. 16963–16981.

9. Noyan O. F., Hasan M. M., Pala N. A Global Review of the Hydrogen Energy Eco-System // Energies.- 2023. - Vol. 16, № 3. - P. 1484.

10. Cimellaro G. P., Cardoni A., Maciel J. D. Resilience Assessment Framework of Hydrogen Energy Infrastructures // 2025. - P. 12–28.

11. Żołądek M., Figaj R., Kafetzis A., et al. Energy-economic assessment of self-sufficient microgrid based on wind turbine, photovoltaic field, wood gasifier, battery, and hydrogen energy storage // International Journal of Hydrogen Energy.- 2024. - Vol. 52. - P. 728–744.

12. Beckmann M., Zöttl G., Grimm V., et al. Setting the Course for Net Zero // Road to Net Zero.- 2023. - P. 17–59.

13. Yang M., Hunger R., Berrettoni S., et al. A review of hydrogen storage and transport technologies // Clean Energy.- 2023. - Vol. 7, № 1. - P. 190–216.

14. Zou C., Li J., Zhang X., et al. Industrial status, technological progress, challenges, and prospects of hydrogen energy // Natural Gas Industry B.- 2022. - Vol. 9, № 5. - P. 427–447.

15. Liu Z., Meng X., Wu D., et al. Research on optimal operation methods for integrated electricity-cooling-heating-hydrogen energy systems based on cross-seasonal hydrogen storage // International Journal of Hydrogen Energy.- 2025. - Vol. 195. - P. 152380.

16. Acar C., Dincer I. 1.13 Hydrogen Energy // Comprehensive Energy

Systems.- 2018. - P. 568–605.

17. Lee J. E., Shafiq I., Hussain M., et al. A review on integrated thermochemical hydrogen production from water // International Journal of Hydrogen Energy.- 2022. - Vol. 47, № 7. - P. 4346–4356.

18. Qian Q., Zhu Y., Ahmad N., et al. Recent Advancements in Electrochemical Hydrogen Production via Hybrid Water Splitting // Advanced Materials.- 2024. - Vol. 36, № 4.

19. Ali S. A., Ahmad T. Ultrafast Hole Trapping in Te-$MoTe_2$-$MoSe_2$/ZnO S-Scheme Heterojunctions for Photochemical and Photo-/Electrochemical Hydrogen Production // Small.- 2024. - Vol. 20, № 48.

20. Ramprakash B., Lindblad P., Eaton-Rye J. J., et al. Current strategies and future perspectives in biological hydrogen production: A review // Renewable and Sustainable Energy Reviews.- 2022. - Vol. 168. - P. 112773.

21. Miotk R., Hrycak B., Czylkowski D., et al. Atmospheric pressure microwave (915 MHz) plasma for hydrogen production from steam reforming of ethanol // Scientific Reports.- 2024. - Vol. 14, № 1. - P. 14959.

22. Conway B. E., Tilak B. V. Interfacial processes involving electrocatalytic evolution and oxidation of H2, and the role of chemisorbed H // Electrochimica Acta.- 2002. - Vol. 47, № 22–23. - P. 3571–3594.

23. Wei J., Zhou M., Long A., et al. Heterostructured Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction Under Alkaline Conditions // Nano-Micro Letters.- 2018. - Vol. 10, № 4. - P. 75.

24. Wang J., Zang W., Liu X., et al. Switch Volmer-Heyrovsky to Volmer-Tafel Pathway for Efficient Acidic Electrocatalytic Hydrogen Evolution by Correlating Pt Single Atoms with Clusters // Small.- 2024. - Vol. 20, № 25.

25. Yadav M., Kumar R., Rana A., et al. Heterogeneous Cobalt Nanocatalyst for Reductive Transformation of Nitroarenes to Aryl Amines Using Isopropanol as a Hydrogen Source // Industrial & Engineering Chemistry Research.- 2025. - Vol. 64, № 13. - P. 6771–6787.

26. Li M., Duanmu K., Wan C., et al. Single-atom tailoring of platinum nanocatalysts for high-performance multifunctional electrocatalysis // Nature Catalysis.- 2019. - Vol. 2, № 6. - P. 495–503.

27. Mahmood J., Li F., Jung S.-M., et al. An efficient and pH-universal ruthenium-based catalyst for the hydrogen evolution reaction // Nature Nanotechnology.- 2017. - Vol. 12, № 5. - P. 441–446.

28. Yao Q., Huang B., Zhang N., et al. Channel-Rich RuCu Nanosheets for pH-Universal Overall Water Splitting Electrocatalysis // Angewandte Chemie International Edition.- 2019. - Vol. 58, № 39. - P. 13983–13988.

29. Liu Y., Liu S., Wang Y., et al. Ru Modulation Effects in the Synthesis of Unique Rod-like Ni/Ni_2P–Ru Heterostructures and Their Remarkable Electrocatalytic Hydrogen Evolution Performance // Journal of the American Chemical Society.- 2018. - Vol. 140, № 8. - P. 2731–2734.

30. Kim M., Kang H., Hwang E., et al. Facile colloidal synthesis of transition metal (Co, Fe, and Ni)-added Ir-W NPs for HER in acidic electrolyte // Applied Surface Science.- 2023. - Vol. 612. - P. 155862.

31. Yi L., Feng B., Chen N., et al. Electronic interaction boosted electrocatalysis of iridium nanoparticles on nitrogen-doped graphene for efficient overall water splitting in acidic and alkaline media // Chemical Engineering Journal.- 2021. - Vol. 415. - P. 129034.

32. Tiwari A. P., Rahman M. S., Scheideler W. J. 3D Printed Microlattices of Transition Metal/Metal Oxides for Highly Stable and Efficient Water Splitting // Advanced Materials Technologies.- 2024. - Vol. 9, № 13.

33. Huang L., Zhao L., Zhang Y., et al. Self-Limited on-Site Conversion of MoO_3 Nanodots into Vertically Aligned Ultrasmall Monolayer MoS_2 for Efficient Hydrogen Evolution // Advanced Energy Materials.- 2018. - Vol. 8, № 21.

34. Xu Q., Liu Y., Jiang H., et al. Unsaturated Sulfur Edge Engineering of Strongly Coupled MoS_2 Nanosheet–Carbon Macroporous Hybrid Catalyst for Enhanced Hydrogen Generation // Advanced Energy Materials.- 2019. - Vol. 9, № 2.

35. Sundara Venkatesh P., Kannan N., Ganesh Babu M., et al. Transition metal doped MoS2 nanosheets for electrocatalytic hydrogen evolution reaction // International Journal of Hydrogen Energy.- 2022. - Vol. 47, № 88. - P. 37256–37263.

36. Gao Y., Qian S., Wang H., et al. Boron-doping on the surface mediated low-valence Co centers in cobalt phosphide for improved electrocatalytic hydrogen evolution // Applied Catalysis B: Environmental.- 2023. - Vol. 320. - P. 122014.

37. Zhang T., Wu M.-Y., Yan D.-Y., et al. Engineering oxygen vacancy on NiO nanorod arrays for alkaline hydrogen evolution // Nano Energy.- 2018. - Vol. 43. - P. 103–109.

38. Liang W., Zhou M., Lin X., et al. Nickel-doped tungsten oxide promotes stable and efficient hydrogen evolution in seawater // Applied Catalysis B: Environmental.- 2023. - Vol. 325. - P. 122397.

39. Park J. W., Park G., Kim M., et al. Ni-single atom decorated mesoporous carbon electrocatalysts for hydrogen evolution reaction // Chemical Engineering Journal.- 2023. - Vol. 468. - P. 143733.

40. Li W., Liu K., Feng S., et al. Well-defined Ni3N nanoparticles armored in hollow carbon nanotube shell for high-efficiency bifunctional hydrogen electrocatalysis // Journal of Colloid and Interface Science.- 2024. - Vol. 655. - P. 726–735.

41. Gao G., Fang B., Ding Z., et al. Co/CoS2 heterojunction embedded in nitrogen-doped carbon framework as bifunctional electrocatalysts for hydrogen and oxygen evolution // International Journal of Hydrogen Energy.- 2023. - Vol. 48, № 5. - P. 1831–1841.

42. Zhang J., Chen G., Müllen K., et al. Carbon-Rich Nanomaterials: Fascinating Hydrogen and Oxygen Electrocatalysts // Advanced Materials.- 2018. - Vol. 30, № 40.

43. Hanan A., Lakhan M. N., Bibi F., et al. MOFs coupled transition metals, graphene, and MXenes: Emerging electrocatalysts for hydrogen evolution reaction // Chemical Engineering Journal.- 2024. - Vol. 482. - P. 148776.

44. Wu F., Zeng L., Pei A., et al. N, P co-doped graphene-supported monometallic nanoparticles for highly efficient hydrogen evolution by acid electrolysis of water // Journal of Materials Chemistry A.- 2024. - Vol. 12, № 17. - P. 10300–10306.

45. Wang W., Tao Y., Fan J., et al. Fullerene–Graphene Acceptor Drives

Ultrafast Carrier Dynamics for Sustainable CdS Photocatalytic Hydrogen Evolution // Advanced Functional Materials.- 2022. - Vol. 32, № 23.

46. Zhang Y., Chen B., Qiao Y., et al. FeNi alloys incorporated N-doped carbon nanotubes as efficient bifunctional electrocatalyst with phase-dependent activity for oxygen and hydrogen evolution reactions // Journal of Materials Science & Technology.- 2024. - Vol. 201. - P. 157–165.

47. Hassan H., Iqbal M. W., Afzal A. M., et al. Innovating the future: Synergistic integration of binary metal sulfides and carbon nanotubes for flexible supercapacitors and hydrogen evolution // Journal of Energy Storage.- 2023. - Vol. 74. - P. 109434.

48. Jawale D. V., Fossard F., Miserque F., et al. Carbon nanotube-polyoxometalate nanohybrids as efficient electro-catalysts for the hydrogen evolution reaction // Carbon.- 2022. - Vol. 188. - P. 523–532.

49. Wang L., He W., Yin D., et al. CoN/MoC embedded in nitrogen-doped multi-channel carbon nanofibers as an efficient acidic and alkaline hydrogen evolution reaction electrocatalysts // Renewable and Sustainable Energy Reviews.- 2023. - Vol. 181. - P. 113354.

50. Yu S., Zou Y., Wang Q., et al. Self-supported Co–Mo sulfide in electrospun carbon nanofibers as electrocatalysts for hydrogen evolution reaction in alkaline medium // Journal of Alloys and Compounds.- 2022. - Vol. 911. - P. 165094.

51. Li C., Liu J., Gao R., et al. Tailoring CoNi alloy embedded carbon nano-fibers by thiourea for enhanced hydrogen evolution reaction // International Journal of Hydrogen Energy.- 2022. - Vol. 47, № 81. - P. 34471–34482.

52. Rodriguez-Miguel S., Ma Y., Farid G., et al. Vertical graphene nanowalls supported hybrid W2C/WOx composite material as an efficient non-noble metal electrocatalyst for hydrogen evolution // Heliyon.- 2024. - Vol. 10, № 10. - P. e31230.

53. Chaitoglou S., Ospina R., Ma Y., et al. Deposition and in-situ formation of nanostructured Mo2C nanoparticles on graphene nanowalls support for efficient electrocatalytic hydrogen evolution // Journal of Alloys and Compounds.- 2024. - Vol. 972. - P. 172891.

54. Chu X., Sathish C. I., Yang J., et al. Strategies for Improving the Photocatalytic Hydrogen Evolution Reaction of Carbon Nitride-Based Catalysts // Small.- 2023. - Vol. 19, № 41.

55. Łukasik N., Roda D., Oliveira M. A. de, et al. Hydrogen evolution reaction catalyzed by Co-based metal-organic frameworks and their derivatives // International Journal of Hydrogen Energy.- 2024. - Vol. 92. - P. 90–101.

56. Hu C., Lv C., Zeng N., et al. Recent Advances in Ni-Based Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction // Energy Technology.- 2023. - Vol. 11, № 1.

57. Wu J., Liu N., Li F., et al. Iron group elements (Fe, Co, Ni) in Electrocatalytic applications: Evaluation, characterization and prospects // Coordination Chemistry Reviews.- 2025. - Vol. 525. - P. 216343.

58. Marathe I., Mishra J., Neelam N. S., et al. Electrodeposition of multi component alloys for hydrogen evolution reaction – A review // Next Materials.- 2025. - Vol. 9. - P. 101023.

59. Jiao M., Chen Z., Zhang X., et al. Multicomponent N doped graphene coating Co/Zn heterostructures electrocatalysts as high efficiency HER electrocatalyst in

alkaline electrolyte // International Journal of Hydrogen Energy.- 2020. - Vol. 45, № 33. - P. 16326–16336.

60. Wang H., Wang X., Zheng B., et al. Self-assembled Ni2P/FeP heterostructural nanoparticles embedded in N-doped graphene nanosheets as highly efficient and stable multifunctional electrocatalyst for water splitting // Electrochimica Acta.- 2019. - Vol. 318. - P. 449–459.

61. Suryawanshi U. P., Ghorpade U. V., Lee D. M., et al. Colloidal Ni_2P Nanocrystals Encapsulated in Heteroatom-Doped Graphene Nanosheets: A Synergy of 0D/2D Heterostructure Toward Overall Water Splitting // Chemistry of Materials.- 2021. - Vol. 33, № 1. - P. 234–245.

62. Zhang L., Xiao J., Wang H., et al. Carbon-Based Electrocatalysts for Hydrogen and Oxygen Evolution Reactions // ACS Catalysis.- 2017. - Vol. 7, № 11. - P. 7855–7865.

63. He Q., Qiao S., Zhou Y., et al. Carbon Nanotubes-Based Electrocatalysts: Structural Regulation, Support Effect, and Synchrotron-Based Characterization // Advanced Functional Materials.- 2022. - Vol. 32, № 11.

64. Yan X., Gu M., Wang Y., et al. In-situ growth of Ni nanoparticle-encapsulated N-doped carbon nanotubes on carbon nanorods for efficient hydrogen evolution electrocatalysis // Nano Research.- 2020. - Vol. 13, № 4. - P. 975–982.

65. Zhou C., Han X., Zhu F., et al. Facile synthesis of the encapsulation of Co-based multimetallic alloys/oxide nanoparticles nirtogen-doped carbon nanotubes as electrocatalysts for the HER/OER // International Journal of Hydrogen Energy.- 2022. - Vol. 47, № 65. - P. 27775–27786.

66. Ren X., Pan B., Li S., et al. Cobalt-based phosphide supported on carbon nanotubes for the HER: effect of phosphating degree on HER performance // CrystEngComm.- 2025. - Vol. 27, № 19. - P. 3054–3060.

67. Feng L., Zhang X., Huang J., et al. Fe_2P encapsulated in carbon nanowalls decorated with well-dispersed Fe_3C nanodots for efficient hydrogen evolution and oxygen reduction reactions // Nanoscale.- 2021. - Vol. 13, № 42. - P. 17920–17928.

68. Sun L., Xu H., Yang Y., et al. Graphitic carbon-encapsulated cobalt nanoparticles embedded 1D porous hollow carbon nanofibers as advanced multifunctional electrocatalysts for overall water splitting and Zn-air batteries // International Journal of Hydrogen Energy.- 2023. - Vol. 48, № 13. - P. 5095–5106.

69. Li T., Luo G., Liu K., et al. Encapsulation of Ni_3Fe Nanoparticles in N-Doped Carbon Nanotube–Grafted Carbon Nanofibers as High-Efficiency Hydrogen Evolution Electrocatalysts // Advanced Functional Materials.- 2018. - Vol. 28, № 51.

70. Chen X., Yu B., Dong Y., et al. Electrospun porous carbon nanofibers decorated with iron-doped cobalt phosphide nanoparticles for hydrogen evolution // Journal of Alloys and Compounds.- 2022. - Vol. 918. - P. 165733.

71. Kordek-Khalil K., Moyseowicz A., Rutkowski P., et al. Excellent performance of nitrogen-doped carbon nanofibers as electrocatalysts for water splitting reactions // International Journal of Hydrogen Energy.- 2024. - Vol. 52. - P. 494–506.

72. Yang J., Yang Q., Zhang Y., et al. Graphene nanowalls in photodetectors // RSC Advances.- 2023. - Vol. 13, № 33. - P. 22838–22862.

73. Su H., Hu Y. H. 3D graphene: synthesis, properties, and solar cell

applications // Chemical Communications.- 2023. - Vol. 59, № 44. - P. 6660–6673.

74. Han C.-M. Advances in Carbon Coatings for Current Collectors in Lithium-Ion Battery Applications: Focus on Three-Dimensional Carbon Nanowalls // Coatings.- 2025. - Vol. 15, № 1. - P. 86.

75. Zhu R., Vishwakarma R., Jaisi B. P., et al. Improved solid-state lithium-ion battery on stainless steel substrate with graphene nanowalls by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition // MRS Advances.- 2024. - Vol. 9, № 21. - P. 1658–1663.

76. Anghel E., Adiaconita B., Demetrescu I., et al. A Review of Vertical Graphene and Its Biomedical Applications // Coatings.- 2023. - Vol. 13, № 4. - P. 761.

77. Wu Z., Wang E., Zhang G., et al. Recent Progress of Vertical Graphene: Preparation, Structure Engineering, and Emerging Energy Applications // Small.- 2024. - Vol. 20, № 15.

78. Sun Y., Li C., Liu D., et al. Surface and Interfacial Engineering for Multifunctional Nanocarbon Materials // ACS Nano.- 2025. - Vol. 19, № 2. - P. 1944–1980.

79. Iba S., Kondo H., Tsutsumi T., et al. Achieving the In-plane Orientation of Carbon Nanowalls: Implications for Sensing, Energy Harvesting, and Nanobio Devices // ACS Applied Nano Materials.- 2025. - Vol. 8, № 6. - P. 2660–2668.

80. Hiramatsu M., Kondo H., Hori M. Graphene Nanowalls // New Progress on Graphene Research.- 2013.

81. Zhai Z., Zhang C., Chen B., et al. A Highly Active Porous Mo2C-Mo2N Heterostructure on Carbon Nanowalls/Diamond for a High-Current Hydrogen Evolution Reaction // Nanomaterials.- 2024. - Vol. 14, № 3. - P. 243.

82. Hiramatsu M., Hori M. Carbon Nanowalls // 2010.

83. Itoh T. Synthesis of carbon nanowalls by hot-wire chemical vapor deposition // Thin Solid Films.- 2011. - Vol. 519, № 14. - P. 4589–4593.

84. Itoh T., Shimabukuro S., Kawamura S., et al. Preparation and electron field emission of carbon nanowall by Cat-CVD // Thin Solid Films.- 2006. - Vol. 501, № 1–2. - P. 314–317.

85. Li J., Su S., Zhou L., et al. Carbon nanowalls grown by microwave plasma enhanced chemical vapor deposition during the carbonization of polyacrylonitrile fibers // Journal of Applied Physics.- 2013. - Vol. 113, № 2. - P. 024313.

86. Chuang A. T. H., Boskovic B. O., Robertson J. Freestanding carbon nanowalls by microwave plasma-enhanced chemical vapour deposition // Diamond and Related Materials.- 2006. - Vol. 15, № 4–8. - P. 1103–1106.

87. Kar R., Sarkar S. G., Mishra L., et al. Synthesis mechanism and ‘orthodoxy’ test based field emission analysis of hybrid and pristine graphene nanowalls deposited on thin Kovar wires // Diamond and Related Materials.- 2023. - Vol. 137. - P. 110134.

88. Banerjee D., Mukherjee S., Chattopadhyay K. K. Synthesis of amorphous carbon nanowalls by DC-PECVD on different substrates and study of its field emission properties // Applied Surface Science.- 2011. - Vol. 257, № 8. - P. 3717–3722.

89. Tzeng Y., Chen W. L., Wu C., et al. The synthesis of graphene nanowalls on a diamond film on a silicon substrate by direct-current plasma chemical vapor deposition // Carbon.- 2013. - Vol. 53. - P. 120–129.

90. Terasawa T., Saiki K. Growth of graphene on Cu by plasma enhanced chemical vapor deposition // Carbon.- 2012. - Vol. 50, № 3. - P. 869–874.

91. Shiji K., Hiramatsu M., Enomoto A., et al. Vertical growth of carbon nanowalls using rf plasma-enhanced chemical vapor deposition // Diamond and Related Materials.- 2005. - Vol. 14, № 3–7. - P. 831–834.

92. Jain H. G., Karacuban H., Krix D., et al. Carbon nanowalls deposited by inductively coupled plasma enhanced chemical vapor deposition using aluminum acetylacetonate as precursor // Carbon.- 2011. - Vol. 49, № 15. - P. 4987–4995.

93. Wang J., Zhu M., Outlaw R. A., et al. Synthesis of carbon nanosheets by inductively coupled radio-frequency plasma enhanced chemical vapor deposition // Carbon.- 2004. - Vol. 42, № 14. - P. 2867–2872.

94. Takeuchi W., Sasaki H., Kato S., et al. Development of measurement technique for carbon atoms employing vacuum ultraviolet absorption spectroscopy with a microdischarge hollow-cathode lamp and its application to diagnostics of nanographene sheet material formation plasmas // Journal of Applied Physics.- 2009. - Vol. 105, № 11. - P. 113305.

95. Kondo S., Kawai S., Takeuchi W., et al. Initial growth process of carbon nanowalls synthesized by radical injection plasma-enhanced chemical vapor deposition // Journal of Applied Physics.- 2009. - Vol. 106, № 9. - P. 094302.

96. Kar R., Tripathy S. P., Keskar N., et al. Effect of processing gas compositions on growth of carbon nanowalls by ECR-CVD process // Materials Research Express.- 2019. - Vol. 6, № 6. - P. 065029.

97. Tran Thi M., Kwon S., Kang H., et al. Growth Properties of Carbon Nanowalls on Nickel and Titanium Interlayers // Molecules.- 2022. - Vol. 27, № 2. - P. 406.

98. Lavagna L., Nisticò R., Musso S., et al. Functionalization as a way to enhance dispersion of carbon nanotubes in matrices: a review // Materials Today Chemistry.- 2021. - Vol. 20. - P. 100477.

99. Singh H., Chakravarty S., ManojKumar P. A., et al. Investigating the mechanism of time dependent evolution of vertical graphene nanowalls // Applied Surface Science.- 2025. - Vol. 681. - P. 161588.

100. Han X., Wang Q., Yin P., et al. Vertically aligned graphene nanowalls on carbon cloth as high-performance anodes for supercapacitors: Synergistic nitrogen doping and oxygen functionalization // Journal of Alloys and Compounds.- 2025. - Vol. 1044. - P. 184625.

101. Giese A., Schipporeit S., Buck V., et al. Synthesis of carbon nanowalls from a single-source metal-organic precursor // Beilstein Journal of Nanotechnology.- 2018. - Vol. 9. - P. 1895–1905.

102. Fu W., Zhao X., Zheng W. Growth of vertical graphene materials by an inductively coupled plasma with solid-state carbon sources // Carbon.- 2021. - Vol. 173. - P. 91–96.

103. Ichikawa T., Shimizu N., Ishikawa K., et al. Synthesis of isolated carbon nanowalls via high-voltage nanosecond pulses in conjunction with CH4/H2 plasma enhanced chemical vapor deposition // Carbon.- 2020. - Vol. 161. - P. 403–412.

104. Mumlyakov A. M., Pershina E. A., Bondareva Ju. V., et al. A

comprehensive study of simultaneous RF-PECVD synthesis of n-diamond and carbon nanowalls hybrid structure over a large area // Carbon.- 2023. - Vol. 214. - P. 118332.

105. Zafar M. A., Jacob M. V. Plasma-based synthesis of graphene and applications: a focused review // Reviews of Modern Plasma Physics.- 2022. - Vol. 6, № 1. - P. 37.

106. Dong Y., Fan X., Wei H., et al. A lightweight CNWs-SiO2/3Al2O3·2SiO2 porous ceramic with excellent microwave absorption and thermal insulation properties // Ceramics International.- 2020. - Vol. 46, № 12. - P. 20395–20403.

107. Vesel, Zaplotnik, Primc, et al. Synthesis of Vertically Oriented Graphene Sheets or Carbon Nanowalls—Review and Challenges // Materials.- 2019. - Vol. 12, № 18. - P. 2968.

108. Ci H., Chang H., Wang R., et al. Enhancement of Heat Dissipation in Ultraviolet Light-Emitting Diodes by a Vertically Oriented Graphene Nanowall Buffer Layer // Advanced Materials.- 2019. - Vol. 31, № 29.

109. Zhumadilov B. Ye., Zhumadilov R. Ye., Nemkayeva R. R., et al. Role of synthesis time in shaping the morphology and structure of carbon nanowalls // Recent Contributions to Physics.- 2025. - Vol. 94, № 3.

110. Жумадилов Б. Е. Влияние длительности синтеза на морфологию и структуру углеродных наностенок на поверхности углеродной бумаги // Recent Contributions to Physics.- 2026. - Vol. 96, № 1. - P. 39–47.

111. Cançado L. G., Monken V. P., Campos J. L. E., et al. Science and Metrology of defects in graphene using Raman Spectroscopy // Carbon.- 2024. - Vol. 220. - P. 118801.

112. Ott A. K., Ferrari A. C. Raman spectroscopy of graphene and related materials // Encyclopedia of Condensed Matter Physics.- 2024. - P. 233–247.

113. Minh N. Q., Nong N. Van, Oda O., et al. Low-temperature growth at 225 °C and characterization of carbon nanowalls synthesized by radical injection plasma-enhanced chemical vapor deposition // Vacuum.- 2024. - Vol. 224. - P. 113180.

114. Fukada Y., Aoyagi Y., Yokoyama M., et al. Synthesis of Carbon Nanowalls using Plasma-Irradiated Solid Carbon and Absorption of Cs in Water // Journal of Electronic Materials.- 2025. - Vol. 54, № 1. - P. 686–692.

115. Kar R., Maiti N. Observation of D band splitting in vertically aligned graphene nanowalls and their evolution with laser power during Raman spectroscopy // Journal of Nanoparticle Research.- 2021. - Vol. 23, № 1. - P. 4.

116. Yerlanuly Y., Christy D., Nong N. Van, et al. Creation of unique shapes by coordination of alumina nanopores and carbon nanowalls // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures.- 2023. - Vol. 31, № 4. - P. 295–301.

117. Hosu I. S., Sobaszek M., Ficek M., et al. Boron-doped carbon nanowalls for fast and direct detection of cytochrome C and ricin by matrix-free laser desorption/ionization mass spectrometry // Talanta.- 2023. - Vol. 252. - P. 123778.

118. Taniguchi M., Yoshie R., Akikubo K., et al. Effect of nitrogen and iron in carbon nanowalls on oxygen reduction reaction // Electrochimica Acta.- 2019. - Vol. 306. - P. 132–142.

119. Choi H., Kwon S. H., Kang H., et al. Analysis of plasma-grown carbon oxide and reduced-carbon-oxide nanowalls // RSC Advances.- 2020. - Vol. 10, № 16.

- P. 9761–9767.

120. Sainio S., Wester N., Aarva A., et al. Trends in Carbon, Oxygen, and Nitrogen Core in the X-ray Absorption Spectroscopy of Carbon Nanomaterials: A Guide for the Perplexed // The Journal of Physical Chemistry C.- 2021. - Vol. 125, № 1. - P. 973–988.

121. Şenadım Tüzemen E., Kilic M., Zeyrek B. K., et al. Formation of carbon nanowalls by pulsed filtered cathodic vacuum arc deposition // Diamond and Related Materials.- 2019. - Vol. 93. - P. 200–207.

122. Brodowski M., Kowalski M., Skwarecka M., et al. Highly selective impedimetric determination of Haemophilus influenzae protein D using maze-like boron-doped carbon nanowall electrodes // Talanta.- 2021. - Vol. 221. - P. 121623.

123. Huang L., Harajiri S., Wang S., et al. Enhanced Field Emission from Ultrananocrystalline Diamond-Decorated Carbon Nanowalls Prepared by a Self-Assembly Seeding Technique // ACS Applied Materials & Interfaces.- 2022. - Vol. 14, № 3. - P. 4389–4398.

124. Li S., Yu L., Cao L., et al. Engineering of Thickness Tunable 2D Graphdiyne Film to ZnO Nanowalls via Nanospace-Confined Synthesis Promotes NO2 Gas Sensing Performance // Sensors and Actuators B: Chemical.- 2024. - Vol. 410. - P. 135729.

125. Yung C. S., Tomlin N. A., Heuerman K., et al. Plasma modification of vertically aligned carbon nanotubes: Superhydrophobic surfaces with ultra-low reflectance // Carbon.- 2018. - Vol. 127. - P. 195–201.

126. Khanis N. H., Ritikos R., Chiu W. S., et al. SnO_2 Nanoparticles Decorated 2D Wavy Hierarchical Carbon Nanowalls with Enhanced Photoelectrochemical Performance // Journal of Nanomaterials.- 2017. - Vol. 2017. - P. 1–11.

127. Yadawa Y., Anand S., Chobey A. Comparative study of eriochrome black T (EBT) dye adsorption utilizing direct growth of cost-effective efficient materials: S-doped ZnO nanoparticles, ultrathin nanoflakes, and nanowalls // Journal of Environmental Chemical Engineering.- 2024. - Vol. 12, № 5. - P. 113282.

128. Huang F., Zhang L., Li S., et al. Direct Growth of Graphene Nanowalls on Inverted Pyramid Silicon for Schottky Junction Solar Cells // ACS Applied Energy Materials.- 2021. - Vol. 4, № 7. - P. 6574–6584.

129. Lehmann K., Yurchenko O., Melke J., et al. High electrocatalytic activity of metal-free and non-doped hierarchical carbon nanowalls towards oxygen reduction reaction // Electrochimica Acta.- 2018. - Vol. 269. - P. 657–667.

130. Ashikawa A., Yoshie R., Kato K., et al. Pt nanoparticles supported on carbon nanowalls with different domain sizes for oxygen reduction reaction // Journal of Applied Physics.- 2015. - Vol. 118, № 21.

131. Zhumadilov B. Y., Zhumadilov R. Y., Nemkayeva R. R., et al. Influence of Substrate Type and Synthesis Time on Morphological and Structural Properties of Carbon Nanowalls // Advanced Physics Research.- 2025. - Vol. 4, № 12.

132. Choi H., Kwon S., Kang H., et al. Adhesion-Increased Carbon Nanowalls for the Electrodes of Energy Storage Systems // Energies.- 2019. - Vol. 12, № 24. - P. 4759.

133. Kumar S., Kumar R., Goyal N., et al. Nickel-Embedded Carbon

Nanostructures as Noble Metal-Free Catalysts for the Hydrogen Evolution Reaction // ACS Applied Nano Materials.- 2024. - Vol. 7, № 14. - P. 16422–16437.

134. Jamesh M.-I., Hu D., Wang J., et al. Recent advances in noble metal-free electrocatalysts to achieve efficient alkaline water splitting // Journal of Materials Chemistry A.- 2024. - Vol. 12, № 20. - P. 11771–11820.

135. Ahmed Z., Bagchi V. Current trends and perspectives on emerging Fe-derived noble-metal-free oxygen electrocatalysts // New Journal of Chemistry.- 2021. - Vol. 45, № 47. - P. 22012–22033.

136. Hui L., Xue Y., Jia D., et al. Multifunctional Single-Crystallized Carbonate Hydroxides as Highly Efficient Electrocatalyst for Full Water splitting // Advanced Energy Materials.- 2018. - Vol. 8, № 20.

137. Liu J., Yang J., Gao M., et al. The enhanced photocatalytic HER activity of in-situ reduced CoB/GCN-NS composite with a cobalt interlayer as electron transport layer // Surfaces and Interfaces.- 2025. - Vol. 72. - P. 107277.

138. Peng S., Huang X., Cao Y., et al. Modification of carbon nitride with noble-metal-free cobalt phosphide for effective photocatalytic hydrogen evolution // Applied Surface Science.- 2022. - Vol. 584. - P. 152610.

139. Yang F., Pan Y., Zhu J. Enhanced catalytic activity of noble metal/borophene/WS2 heterojunction for hydrogen evolution reaction // Applied Surface Science.- 2025. - Vol. 680. - P. 161321.

140. Chen S., Pan Y. Enhancing catalytic properties of noble metal/MoS2/WS2 heterojunction for the hydrogen evolution reaction // Applied Surface Science.- 2022. - Vol. 591. - P. 153168.

141. Peng S., Fu Q., Chen E., et al. Coupling amorphous WO3 with WP as a cocatalyst for efficient dye-sensitizated photocatalytic hydrogen evolution // International Journal of Hydrogen Energy.- 2024. - Vol. 64. - P. 791–797.

142. Zhang T., Yu Y., Liu C., et al. Constructing Ni_4W/WO_3/NF with strongly coupled interface for hydrogen evolution in alkaline media // Rare Metals.- 2023. - Vol. 42, № 12. - P. 3945–3951.

143. Nguyen T. Van, Do H. H., Tekalgne M., et al. WS2–WC–WO3 nano-hollow spheres as an efficient and durable catalyst for hydrogen evolution reaction // Nano Convergence.- 2021. - Vol. 8, № 1. - P. 28.

144. Wei D., Ding Y., Li Z. Noble-metal-free Z-Scheme MoS2–CdS/WO3–MnO2 nanocomposites for photocatalytic overall water splitting under visible light // International Journal of Hydrogen Energy.- 2020. - Vol. 45, № 35. - P. 17320–17328.

145. Rajalakshmi R., Srividhya G., Viswanathan C., et al. Hydrogen spillover effect – harnessing hydrogen evolution reaction from diverse carbon-based supports with a tungsten oxide catalyst // Journal of Materials Chemistry A.- 2023. - Vol. 11, № 29. - P. 15889–15905.

146. R. R., A. R., C. V., et al. Evolution of intrinsic 1-3D WO3 nanostructures: Tailoring their phase structure and morphology for robust hydrogen evolution reaction // Chemical Engineering Journal.- 2022. - Vol. 428. - P. 132013.

147. Yang J., Jia P., Cao Y., et al. Regulating oxygen vacancies to optimize the electronic structure and catalytic activity of tungsten oxides for hydrogen evolution reaction // International Journal of Hydrogen Energy.- 2024. - Vol. 92. - P. 333–341.

148. Wan L., Liang Y., Yang M., et al. High-performance electrochemical detection for trace minocycline based on boron-doped-diamond/carbon nanowalls biosensor // Carbon.- 2025. - Vol. 233. - P. 119835.

149. Pierpaoli M., Jakóbczyk P., Ficek M., et al. Tailoring Defects in B, N-Codoped Carbon Nanowalls for Direct Electrochemical Oxidation of Glyphosate and its Metabolites // ACS Applied Materials & Interfaces.- 2024. - Vol. 16, № 28. - P. 36784–36795.

150. Bondareva J. V., Smirnov S. A., Potapov D. O., et al. High-energy argon implantation in carbon nanowalls as a way to produce electrodes for supercapacitor applications // Scientific Reports.- 2025. - Vol. 15, № 1. - P. 20959.

151. Deepak D., Ficek M., Bogdanowicz R., et al. Boron Doped Carbon Nanowalls as Multifunctional Interfaces for Directional Water Transport and Electrowetting // Small.- 2025. - Vol. 21, № 49.

152. Yerlanuly Y., Zhumadilov R., Nemkayeva R., et al. Physical properties of carbon nanowalls synthesized by the ICP-PECVD method vs. the growth time // Scientific Reports.- 2021. - Vol. 11, № 1. - P. 19287.

153. Lv Y., Liu Y., Chen C., et al. Octopus tentacles-like WO3/C/CoO as high property and long life-time electrocatalyst for hydrogen evolution reaction // Electrochimica Acta.- 2018. - Vol. 281. - P. 1–8.

154. Yang J., Cao Y., Zhang S., et al. Interstitial Hydrogen Atom to Boost Intrinsic Catalytic Activity of Tungsten Oxide for Hydrogen Evolution Reaction // Small.- 2023. - Vol. 19, № 29.

155. Zhumadilov R. Y., Yerlanuly Y., Parkhomenko H. P., et al. Carbon nanowall-based gas sensors for carbon dioxide gas detection // Nanotechnology.- 2024. - Vol. 35, № 16. - P. 165501.

156. Minh N. Q., Nong N. Van, Vega M. S. D. C. Dela, et al. Synthesis of highly dense and multi-branched carbon nanowalls by two-step growth combining different plasma chemical vapor deposition methods // Vacuum.- 2023. - Vol. 213. - P. 112118.

157. Zhumadilov R. Ye., Yerlanuly Y., Kondo H., et al. Hydrogen peroxide sensing with nitrogen-doped carbon nanowalls // Sensing and Bio-Sensing Research.- 2024. - Vol. 43. - P. 100614.

158. Kwon S., Kim C., Kim K., et al. Effect of Ag NPs-decorated carbon nanowalls with integrated Ni-Cr alloy microheater for sensing ammonia and nitrogen dioxide gas // Journal of Alloys and Compounds.- 2023. - Vol. 932. - P. 167551.

159. Muangrat W., Chobsilp T., Yordsri V., et al. Study on structural evolution of carbon nanowalls by one-step thermal chemical vapor deposition // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures.- 2025. - Vol. 33, № 9. - P. 965–969.

160. Kwon S., Choi H., Lee S., et al. Room Temperature Gas Sensor Application of Carbon Nanowalls using Electrical Resistance Change by Surface Adsorption of Toxic Gases // Materials Research Bulletin.- 2021. - Vol. 141. - P. 111377.

161. Mondal A., Srivastava P., Singh A. P., et al. Development of Potential Electrocatalyst: Highly Multiporous WO_3 –rGO Nanocomposites for Enhancing Electrocatalytic Oxygen Evolution Reactions // ChemistrySelect.- 2024. - Vol. 9, № 36.

162. Ghodke S., Murashima M., Christy D., et al. Mechanical properties of

maze-like carbon nanowalls synthesized by the radial injection plasma enhanced chemical vapor deposition method // Materials Science and Engineering: A.- 2023. - Vol. 862. - P. 144428.

163. Shen J.-Y., Zhang L., Ren J., et al. Highly enhanced acetone sensing performance of porous C-doped WO 3 hollow spheres by carbon spheres as templates // Sensors and Actuators B: Chemical.- 2017. - Vol. 239. - P. 597–607.

164. Jeyaraman A., Babulal S. M., Chen T.-W., et al. In-situ construction of WO3 nanorods on the carbon microsphere composite for effective electrochemical determination of mesotrione herbicide in environmental samples // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers.- 2025. - Vol. 174. - P. 106226.

165. Shi W., Zhang X., Brillet J., et al. Significant enhancement of the photoelectrochemical activity of WO3 nanoflakes by carbon quantum dots decoration // Carbon.- 2016. - Vol. 105. - P. 387–393.

166. Ding J., Liu Q., Zhang Z., et al. Carbon nitride nanosheets decorated with WO3 nanorods: Ultrasonic-assisted facile synthesis and catalytic application in the green manufacture of dialdehydes // Applied Catalysis B: Environmental.- 2015. - Vol. 165. - P. 511–518.

167. Bohlooli F., Anagri A., Mori S. Development of carbon-based metal free electrochemical sensor for hydrogen peroxide by surface modification of carbon nanowalls // Carbon.- 2022. - Vol. 196. - P. 327–336.

168. Dettlaff A., Szopińska M., Houghton D., et al. sp-rich dendrite-like carbon nanowalls as effective electrode for environmental monitoring of explosive nitroaromatic // Chemical Engineering Journal.- 2024. - Vol. 493. - P. 152620.

169. Christy P. R. D., Nong N. Van, Britun N., et al. Nitrogen admixture effects on growth characteristics and properties of carbon nanowalls // Thin Solid Films.- 2024. - Vol. 795. - P. 140322.

170. Piliai L., Dinhová T. N., Janata M., et al. NAP-XPS study of surface chemistry of CO and ethanol sensing with WO3 nanowires-based gas sensor // Sensors and Actuators B: Chemical.- 2023. - Vol. 397. - P. 134682.

171. Zhu W., Li Z., He C., et al. Enhanced photodegradation of sulfamethoxazole by a novel WO3-CNT composite under visible light irradiation // Journal of Alloys and Compounds.- 2018. - Vol. 754. - P. 153–162.

172. Hu J., Wang L., Zhang P., et al. Construction of solid-state Z-scheme carbon-modified TiO2/WO3 nanofibers with enhanced photocatalytic hydrogen production // Journal of Power Sources.- 2016. - Vol. 328. - P. 28–36.

173. Mineo G., Scuderi M., Bruno E., et al. Engineering Hexagonal/Monoclinic WO_3 Phase Junctions for Improved Electrochemical Hydrogen Evolution Reaction // ACS Applied Energy Materials.- 2022. - Vol. 5, № 8. - P. 9702–9710.

174. Zhumadilov B. Ye., Zhumadilov R. Ye., Nemkayeva R. R., et al. WO3-modified carbon nanowall electrodes for efficient hydrogen evolution reaction // International Journal of Hydrogen Energy.- 2026. - Vol. 223. - P. 154356.

175. Zhumadilov R., Zhumadilov B., Nemkayeva R., et al. In-situ Raman analysis of carbon nanowalls during electrochqmical measurement // Physical Sciences and Technology.- 2025. - Vol. 12, № 1–2. - P. 57–67.

176. Nayak A. K., Verma M., Sohn Y., et al. Highly Active Tungsten Oxide

Nanoplate Electrocatalysts for the Hydrogen Evolution Reaction in Acidic and Near Neutral Electrolytes // ACS Omega.- 2017. - Vol. 2, № 10. - P. 7039–7047.

177. R. R., A. R., C. V., et al. Evolution of intrinsic 1-3D WO3 nanostructures: Tailoring their phase structure and morphology for robust hydrogen evolution reaction // Chemical Engineering Journal.- 2022. - Vol. 428. - P. 132013.

178. Wang F., Dong B., Wang J., et al. Self-supported porous heterostructure WC/WO3−x ceramic electrode for hydrogen evolution reaction in acidic and alkaline media // Journal of Advanced Ceramics.- 2022. - Vol. 11, № 8. - P. 1208–1221.

179. Liu L., Zhao Y., Wang Y., et al. Single-Atom Co Doped in Ultrathin WO_3 Arrays for the Enhanced Hydrogen Evolution Reaction in a Wide pH Range // ACS Applied Materials & Interfaces.- 2021. - Vol. 13, № 45. - P. 53915–53924.

180. Chandrasekaran S., Zhang P., Peng F., et al. Tailoring the geometric and electronic structure of tungsten oxide with manganese or vanadium doping toward highly efficient electrochemical and photoelectrochemical water splitting // Journal of Materials Chemistry A.- 2019. - Vol. 7, № 11. - P. 6161–6172.

181. Han H., Nayak A. K., Choi H., et al. Partial Dehydration in Hydrated Tungsten Oxide Nanoplates Leads to Excellent and Robust Bifunctional Oxygen Reduction and Hydrogen Evolution Reactions in Acidic Media // ACS Sustainable Chemistry & Engineering.- 2020. - Vol. 8, № 25. - P. 9507–9518.

182. Nguyen T. Van, Tekalgne M., Nguyen T. P., et al. Electrocatalysts based on MoS_2 and WS_2 for hydrogen evolution reaction: An overview // Battery Energy.- 2023. - Vol. 2, № 3.

183. Jia Y., Zhang Y., Xu H., et al. Recent Advances in Doping Strategies to Improve Electrocatalytic Hydrogen Evolution Performance of Molybdenum Disulfide // ACS Catalysis.- 2024. - Vol. 14, № 7. - P. 4601–4637.

184. Liu L., Liu N., Chen B., et al. Recent Modification Strategies of MoS2 towards Electrocatalytic Hydrogen Evolution // Catalysts.- 2024. - Vol. 14, № 2. - P. 126.

185. Das S., Swain G., Parida K. A concise discussion on MoS_2 basal plane activation toward the ennoblement of electrocatalytic HER output // Sustainable Energy & Fuels.- 2022. - Vol. 6, № 4. - P. 937–953.

186. Kibsgaard J., Jaramillo T. F., Besenbacher F. Building an appropriate active-site motif into a hydrogen-evolution catalyst with thiomolybdate [Mo3S13]2− clusters // Nature Chemistry.- 2014. - Vol. 6, № 3. - P. 248–253.

187. Batool S., Langer M., Myakala S. N., et al. Thiomolybdate Clusters: From Homogeneous Catalysis to Heterogenization and Active Sites // Advanced Materials.- 2024. - Vol. 36, № 7.

188. Chatterjee S., Sengupta K., Dey S., et al. Ammonium Tetrathiomolybdate: A Versatile Catalyst for Hydrogen Evolution Reaction from Water under Ambient and Hostile Conditions // Inorganic Chemistry.- 2013. - Vol. 52, № 24. - P. 14168–14177.

189. HAN Y., XIONG H., YANG J., et al. P, N co-doped hollow carbon nanospheres prepared by micellar copolymerization for increased hydrogen evolution in alkaline water // New Carbon Materials.- 2025. - Vol. 40, № 1. - P. 211–221.

190. Sekar A., Muthukumar K., Rajendran S., et al. Synthesis of defect-engineered molybdenum sulfides on reduced graphene oxide for enhanced hydrogen

evolution reaction kinetics // International Journal of Hydrogen Energy.- 2024. - Vol. 51. - P. 1387–1396.

191. AlNahyan M., Lalwani S., Zhang T., et al. Robust self-supporting MoS2/Ni2B-GO/CNT electrode for enhanced hydrogen evolution reaction in acidic medium // International Journal of Hydrogen Energy.- 2024. - Vol. 84. - P. 394–400.

192. Chang Y., Lin C., Chen T., et al. Highly Efficient Electrocatalytic Hydrogen Production by MoS_x Grown on Graphene-Protected 3D Ni Foams // Advanced Materials.- 2013. - Vol. 25, № 5. - P. 756–760.

193. Wang P., Dai Y., Wang X., et al. Boosting Hydrogen Evolution on MoS_2 /CNT Modified by Poly(sodium-p–styrene sulfonate) *via* Proton Concentration in Acid Solution // ChemElectroChem.- 2021. - Vol. 8, № 12. - P. 2259–2265.

194. Guruprasad K., Maiyalagan T., Shanmugam S. Phosphorus Doped MoS_2 Nanosheet Promoted with Nitrogen, Sulfur Dual Doped Reduced Graphene Oxide as an Effective Electrocatalyst for Hydrogen Evolution Reaction // ACS Applied Energy Materials.- 2019. - Vol. 2, № 9. - P. 6184–6194.

195. Park H., Jang S. O., Shin J.-H., et al. Large-Scale Carbon Nanowall Synthesis Using Upgraded ReSLAN Plasma Source // IEEE Transactions on Plasma Science.- 2024. - Vol. 52, № 4. - P. 1174–1181.

196. Yerlanuly Y., Zhumadilov R. Y., Danko I. V., et al. Effect of Electron and Proton Irradiation on Structural and Electronic Properties of Carbon Nanowalls // ACS Omega.- 2022. - Vol. 7, № 51. - P. 48467–48475.

197. Bozheyev F., Fengler S., Kollmann J., et al. Transient Surface Photovoltage Spectroscopy of $(NH_4)_2Mo_3S_{13}$ /WSe_2 Thin-Film Photocathodes for Photoelectrochemical Hydrogen Evolution // ACS Applied Materials & Interfaces.- 2022. - Vol. 14, № 19. - P. 22071–22081.

198. Zhumadilov R. Ye., Markhabayeva A. A., Zhumadilov B. Ye., et al. Ammonium thiomolybdate ((NH4)2Mo3S13) coatings on N-doped carbon nanowalls as optimal and durable electrocatalysts for hydrogen evolution // Chemical Engineering Journal Advances.- 2026. - Vol. 26. - P. 101163.

199. Adams P., Bühler J., Labordet Álvarez Á., et al. Raman and IR signatures of $[Mo_3S_4]^{4+}$ and $[Mo_3S_{13}]^{2-}$ molybdenum sulphide molecular catalysts for solar hydrogen evolution // Journal of Physics: Materials.- 2026. - Vol. 9, № 1. - P. 015001.

200. Batool S., Nandan S. P., Myakala S. N., et al. Surface Anchoring and Active Sites of $[Mo_3S_{13}]^{2-}$ Clusters as Co-Catalysts for Photocatalytic Hydrogen Evolution // ACS Catalysis.- 2022. - Vol. 12, № 11. - P. 6641–6650.

201. Hung Y.-H., Su C.-Y. Highly efficient electrocatalytic hydrogen production via MoSx/3D-graphene as hybrid electrode // International Journal of Hydrogen Energy.- 2017. - Vol. 42, № 34. - P. 22091–22099.

202. Xi F., Bogdanoff P., Harbauer K., et al. Structural Transformation Identification of Sputtered Amorphous MoS_x as an Efficient Hydrogen-Evolving Catalyst during Electrochemical Activation // ACS Catalysis.- 2019. - Vol. 9, № 3. - P. 2368–2380.

203. Xi F., Bozheyev F., Han X., et al. Enhancing Hydrogen Evolution Reaction via Synergistic Interaction between the $[Mo_3S_{13}]^{2-}$ Cluster Co-Catalyst and WSe_2 Photocathode // ACS Applied Materials & Interfaces.- 2022. - Vol. 14, № 47. - P.

52815–52824.

204. Lasia A. Mechanism and kinetics of the hydrogen evolution reaction // International Journal of Hydrogen Energy.- 2019. - Vol. 44, № 36. - P. 19484–19518.

205. Chen S.-F., Wu T., Soo Y. Highly defective graphene quantum dots-doped 1T/2H-MoS2 as an efficient composite catalyst for the hydrogen evolution reaction // Scientific Reports.- 2023. - Vol. 13, № 1. - P. 15184.

206. Li L., Shinde S. L., Fujita T., et al. Ball-milled MoS_2 with graphene shows enhanced catalytic activity for hydrogen evolution reaction // Science and Technology of Advanced Materials.- 2024. - Vol. 25, № 1.

207. Joyner J., Oliveira E. F., Yamaguchi H., et al. Graphene Supported MoS_2 Structures with High Defect Density for an Efficient HER Electrocatalysts // ACS Applied Materials & Interfaces.- 2020. - Vol. 12, № 11. - P. 12629–12638.

208. Tekalgne M. A., Nguyen K. Van, Nguyen D. L. T., et al. Hierarchical molybdenum disulfide on carbon nanotube–reduced graphene oxide composite paper as efficient catalysts for hydrogen evolution reaction // Journal of Alloys and Compounds.- 2020. - Vol. 823. - P. 153897.

209. Tang W., Jian J., Chen G., et al. Carbon Nanotube Supported Amorphous MoS_2 via Microwave Heating Synthesis for Enhanced Performance of Hydrogen Evolution Reaction // Energy Material Advances.- 2021. - Vol. 2021.

210. Khan H., Shah S. A., Rehman W. ur, et al. CoS_2 Nanoparticles-Decorated MoS_2 /rGO Nanosheets as An Efficient Electrocatalyst for Ultrafast Hydrogen Evolution // Advanced Materials Interfaces.- 2022. - Vol. 9, № 1.

211. Zhang K., Jia J., Yang E., et al. Work-function-induced electron rearrangement of in-plane FeP/CoP heterojunction enhances all pH range and alkaline seawater hydrogen evolution reaction // Nano Energy.- 2023. - Vol. 114. - P. 108601.

212. Shen S., Wang Z., Lin Z., et al. Crystalline-Amorphous Interfaces Coupling of $CoSe_2$ /CoP with Optimized d-Band Center and Boosted Electrocatalytic Hydrogen Evolution // Advanced Materials.- 2022. - Vol. 34, № 13.

213. Shah S. A., Xu L., Sayyar R., et al. FeNi/N-Doped Graphene Core–Shell Nanoparticles on Carbon Matrix Coupled with MoS_2 Nanosheets as a Competent Electrocatalyst for Efficient Hydrogen Evolution Reaction // Advanced Materials Interfaces.- 2022. - Vol. 9, № 23.