

УДК 546.26-162: 541.13:549.21

М.О.Данилов^{1*}, И.А.Русецкий¹, И.А.Слободянюк¹, Г.И.Довбешко²,
О.Ю.Хижун³, В.В.Стрельчук⁴, Г.Я.Колбасов¹

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ГРАФЕНОВЫХ СТРУКТУР ИЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ КИСЛОРОДНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

¹ Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, просп. академика Палладина, 32-34, Киев, 03142, Украина

² Институт физики НАН Украины, просп. Науки, 46, Киев, 03142, Украина

³ Институт проблем материаловедения им. И.Н.Францевича НАН Украины, ул. Кржижановского, 3, Киев, 03142, Украина

⁴ Институт физики полупроводников им. В.Е.Лашкарева НАН Украины, просп. Науки, 41, Киев, 03028, Украина

* e-mail: danilovmickle@rambler.ru

Из многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) электрохимическим методом получен восстановленный оксид графена. Потенциалы для окисления и восстановления МУНТ выбраны, исходя из стандартных окислительно-восстановительных потенциалов углерода. Окисление МУНТ проведено в кислой среде при потенциале +3 В, а восстановление – в щелочной среде при –1.4 В (отн. ХСЭ). Получение графеновых структур доказано электронной микроскопией, рентгенофазовым анализом, РФС, ИК-спектрами и спектрами комбинационного рассеяния. Исследованы разрядные характеристики кислородных электродов на основе полученных графеновых материалов. Синтезированные материалы являются стабильными и каталитически активными материалами, пригодными в качестве носителя катализаторов для кислородных электродов источников тока.

Ключевые слова: электроокисление и электровосстановление углеродных нанотрубок, восстановленный оксид графена, электрокатализ, электродный материал, кислородный электрод.

ВВЕДЕНИЕ. Применение воздушного или кислородного электрода в устройствах, генерирующих электрическую энергию, перспективно, поскольку не создает экологических проблем и позволяет экономить невозобновляемые природные ресурсы. Воздушный или кислородный электрод в источниках тока представляет собой трехфазную систему электрод–электролит–газ, где процессы генерации электрического тока локализованы на границе раздела этих фаз. Величина генерируемого тока на таком газодиффузионном электроде зависит от площади зоны контакта трех фаз. Электрод состоит из катализатора и носителя, взаимодействие между которыми определяет в основном величину генерируемого тока. Наиболее эффективным катализатором восстанов-

ления кислорода является платина, однако она имеет существенный недостаток — высокую стоимость. Существует огромное количество работ по исследованию иных эффективных каталитических материалов [1]. Другая важная проблема — каталитически активный и стабильный носитель, и в этой связи актуальны исследования нового наноуглеродного материала — графена в качестве электродного материала для литий-ионных аккумуляторов [2], а также как носителя катализаторов в топливных элементах [3–7].

Известны следующие методы получения графена из углеродных нанотрубок [8]: интеркаляция щелочно-земельных элементов и азота; плазменное травление; микроволновое разворачивание; каталитическое развора-

© М.О.Данилов, И.А.Русецкий, И.А.Слободянюк, Г.И.Довбешко, О.Ю.Хижун, В.В.Стрельчук, Г.Я.Колбасов, 2017

чивание наночастицами металлов; ультразвуковое разворачивание; воздействие лазерного излучения; воздействие электрического тока; высокотемпературное гидрирование; воздействие зонда сканирующего туннельного микроскопа; электрохимическое разворачивание; окислительно-восстановительный химический синтез. Из приведенных методов наиболее технологичным является электрохимический, благодаря возможности управления процессом за счет изменения трех параметров — напряжения, силы тока и времени.

В литературе описаны электрохимические методы получения слоистого графена при катодных или анодных потенциалах для водных или неводных электролитов [9]. Приведены способы получения электрохимически восстановленного оксида графена (ЭВОГ) при потенциале от 0 до -1.2 В (отн. ХСЭ) в нейтральном фосфатном буферном растворе, приготовленном из Na_2HPO_4 и NaH_2PO_4 при pH 7.2, из промышленно выпускаемого оксида графена (ОГ) [10] и ОГ, полученного химическим окислением графита [11]. Показана возможность получения ЭВОГ в 1 М КОН при потенциалах восстановления в диапазоне от -0.6 до -1.5 В (относительно Ag/AgCl) [12]. Электрод на основе ЭВОГ, полученный при -1.2 В, продемонстрировал лучшую каталитическую активность по отношению к реакции восстановления кислорода в щелочной среде.

Описано получение ЭВОГ в 0.5 М растворе NaCl при потенциалах от -1.2 В до 0 на композитном электроде на основе смеси промышленно выпускаемых многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) и ОГ, осажденных без связующего на платиновую пластину [13]. В работе [14] описано электрохимическое восстановление ОГ, полученного химическим окислением графита, осажденного из водной дисперсии на стеклоглерод. Восстановление проводили в фосфатном буферном растворе при pH 4.12 и в нейтральном при pH 7.22, а также в щелочных растворах при pH 10.26 и 12.11. Потенциалы — -0.87 , -0.9 , 0.97 и 1.02 В (отн. ХСЭ) соответственно [14]. В работе [15] исследовано электрохимическое восстановление ОГ в 0.1 М Na_2SO_4 при по-

тенциалах от -1.0 до 1.0 В относительно обратимого водородного электрода, полученного химическим окислением графита, осажденно-го из водной дисперсии на стеклоглерод.

Хотя обширные исследования были проведены для получения графеновых нанолისტов с помощью электрохимического отшелушивания графита [9], Пиллаи и его сотрудники являются единственной группой, предположившей, что в водных электролитах с использованием электрохимического окисления-восстановления возможно продольное расщепление и разворачивание одностенных [16] и многостенных углеродных нанотрубок [17]. Согласно Пиллаи, индуцирование электрического поля на границе раздела фаз приводит к углерод-углеродному расщеплению, аналогично механизму окисления олефинов [18, 19] до диола, посредством образования сложного марганцевого эфира. Далее диол окислялся с образованием кетогрупп и полным разрывом связи $\text{C}=\text{C}$ [20, 21].

Экспериментальные исследования [9], а также результаты, полученные Туром и его сотрудниками [22–24], показали, что разворачивание МУНТ, наиболее вероятно, связано с интеркаляцией окисленных молекул в дефекты многостенных углеродных нанотрубок.

В работах [25–29] описано образование поверхностных групп на высоко ориентированном пиролитическом графите (ВОПГ) при электрохимическом окислении и интеркаляции кислотных анионов. Был изучен механизм электроокисления в серной кислоте и показано образование спиртовых и других функциональных групп на базисной плоскости поверхности ВОПГ [27]. В результате окисления поверхность стала гидрофильной по своей природе [30]. Это явление оказалось полезным для диспергирования ОГ в деионизированной воде [31]. Использование серной кислоты приводит к сильному окислению графеновых поверхностей с образованием тонких листов ОГ с большим количеством дефектов [32]. Высокое удельное сопротивление оксида графена обусловлено дефектами, вызванными повреждениями sp^2 -структуры [33].

Графен, как правило, получают в виде

смеси моно-, би- и мультислойных (3–10 монослоев) нерегулярных структурированных хлопьев или плоских листов [34].

В литературе [13–15] есть сведения о том, что электрохимическое восстановление оксида графена до графена возможно в различных средах. Однако данные об электрохимическом окислении МУНТ с получением восстановленного оксида графена нами не были выявлены.

Цель нашей работы — исследование возможности электрохимического получения простым способом графеновых электродных материалов для кислородных электродов топливных элементов методом анодного окисления МУНТ и дальнейшее электрохимическое восстановление полученного материала.

Исходя из стандартных окислительно-восстановительных потенциалов углерода [35], для его окисления в кислой среде необходимо использовать потенциалы более электроположительные, чем +0.528 В. При электрохимическом окислении многостенных углеродных нанотрубок потенциал электрода будет более электроположительным из-за поляризации материала электрода, токоотвода, омических потерь в МУНТ и кинетических затруднений. Это подтверждается экспериментальными данными по окислению МУНТ в серной кислоте при потенциалах от 0.7 до 4.8 В (отн. ХСЭ) [36]. В обзоре [9] рассмотрен ряд работ по анодному окислению различных видов углерода в серной кислоте на электродах из разных материалов при напряжении от 1 до 10 В. При анализе опубликованных работ мы не нашли однозначного вывода о возможности получения восстановленного оксида графена анодным окислением МУНТ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Для электрохимического получения восстановленного оксида графена были выбраны многостенные углеродные нанотрубки. Внешний диаметр МУНТ составлял около 10–30 нм, удельная поверхность — $230 \text{ м}^2/\text{г}$, насыпная плотность — $25\text{--}30 \text{ г}/\text{дм}^3$, количество стенок — от 8 до 15. Анодное окисление углеродных нанотрубок проводили в стеклянном стаканчике емкостью 150 мл, навеска МУНТ — 1 г, электролит — 96 %-й

раствор серной кислоты. Контейнером для окисления МУНТ был мешочек из кислотоустойчивой мембраны. Плотное прижатие электрода к навеске МУНТ обеспечивали фторопластовые вкладыши. В качестве анода использовали платину, катода — титановый электрод. Углеродные нанотрубки окисляли в гальваностатическом режиме. Во всех экспериментах применяли хлорсеребряный электрод сравнения, соединенный через солевой мостик.

Для электрохимического восстановления материала, полученного анодным окислением МУНТ, навеску промывали дистиллированной водой и помещали в мешочек из мембраны, устойчивой в щелочном растворе. Электрохимическое восстановление графенового материала из анодно окисленных МУНТ выполняли в кварцевом стакане емкостью 150 мл на катоде в растворе 6 М КОН. Катодом служил никелевый электрод, анодом — окисно-никелевый электрод, применяемый в никель-металлогидридных аккумуляторах. Для плотного прижатия электрода к навеске применяли фторопластовые вкладыши. Электрохимическое восстановление окисленных углеродных нанотрубок проводили в гальваностатическом режиме при потенциале -1.4 В в течение 4 ч.

Полученные анодным окислением образцы исследовали с помощью электронного микроскопа JEM-100 CXII. Рентгенофазовый анализ осуществляли с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-4 при излучении $\text{CuK}\alpha$.

Спектры комбинационного рассеяния исходных и подвергшихся обработке МУНТ регистрировали при помощи спектрометра T-64000 Horiba Jobin-Yvon. В эксперименте использовали Ar-Kr ионный лазер с длиной волны возбуждения 514 нм и мощностью 2 мВт. Излучение на образец было сфокусировано оптическим объективом с 50-кратным увеличением. Наличие примесей в образцах определяли с помощью ИК-спектроскопии в RAS (reflection-absorption) моде с помощью спектрометра IFS-66 Bruker. Для обработки и анализа спектров применяли программу Opus 4.2.37. При калибровке волнового числа эталоном был образец Si с линией 520 см^{-1} . Образцы проанализированы также с помощью инфракрасной

(ИК) спектроскопии. ИК-спектры получены в области $400\text{--}7000\text{ см}^{-1}$ на Фурье-спектрометре IFS 66 Bruker с разрешением 0.5 см^{-1} и точностью определения длины волны 0.01 см^{-1} . Воспроизводимость для частоты составляла 0.5 см^{-1} , для оптической плотности — 0.005 . Деconvолцию и разложение спектральных полос поглощения осуществляли по методу второй производной. Присутствие кислородсодержащих групп в электрохимически восстановленном оксиде графена (ЭВОГ) выявляли с помощью прибора UHV-Analysis-System производства SPECS Surface Nano Analysis Company (Берлин, Германия), оборудованного полусферическим анализатором 150. Рентгенофлуоресцентные спектры (РФС) ЭВОГ и электрохимически окисленных МУНТ измеряли в камере UHV-Analysis-System при остаточном давлении менее $8 \cdot 10^{-8}$ Па. РФС материалов исследовали при использовании источника рентгеновского $\text{MgK}\alpha$ -излучения ($E = 1253.6\text{ эВ}$) и регистрировали при постоянном задерживающем потенциале 30 эВ . Кроме того, для исследования ЭВОГ и электрохимически окисленных МУНТ в настоящей работе применяли также возможности рентгеновской эмиссионной спектроскопии (РЭС), измеряя на спектрометре-монохроматоре РСМ-500 $\text{SK}\alpha$ -полосу, которая дает информацию об энергетическом распределении $2p$ -состояний в углеродсодержащих материалах [37, 38]. Для измерения $\text{SK}\alpha$ -полос в спектрометре-монохроматоре РСМ-500 использовали дифракционную решетку (600 штрихов/мм , радиус кривизны $R = 6026\text{ мм}$) и вторичный электронный умножитель VEU-6 с фотокатодом CsI. При исследовании $\text{SK}\alpha$ -полос режим работы электронной трубки спектрометра РСМ-500 выбирали следующим: ускоряющее напряжение $U_a = 5.0\text{ кВ}$, анодный ток $I_a = 2.2\text{ мА}$. Энергетическое разрешение спектрометра РСМ-500 при исследовании $\text{SK}\alpha$ -полос ЭВОГ и электрохимически окисленных МУНТ составляло 0.25 эВ .

Из полученных материалов методом пресования были изготовлены двухслойные кислородные электроды. Гидрофобный слой состоял из 0.07 г/см^2 ацетиленовой сажи с 25% -м содержанием политетрафторэтилена, а актив-

ный слой содержал 0.02 г/см^2 синтезированного материала с 5% -м содержанием политетрафторэтилена. Исследования проводили на макете топливного элемента, при этом в качестве анода использовали цинковый электрод. Макет для испытания газодиффузионных электродов описан в работе [39]. Электролитом служил раствор 6 М КОН . В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод, соединенный через солевой мостик. Электрохимические нагрузочные характеристики снимали в гальваностатическом режиме. Источником кислорода служил U-образный электролизер со щелочным электролитом. Кислород подавался к газовым электродам под избыточным давлением 0.01 МПа . Перед проведением измерений кислородный электрод продували кислородом в течение часа.

Характеристики кислородных электродов на основе полученных электродных материалов сравнивались с характеристиками электродов на основе МУНТ с нанесенной платиновой чернью. Платину наносили из водного раствора, содержащего $3\% \text{ H}_2\text{PtCl}_6$ и 0.2% ацетата свинца (II), электрохимическим циклированием при напряжении 1 В в течение 2 мин , направление тока менялось через 30 с .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Исследовали зависимость электрохимических характеристик кислородных электродов от времени окисления МУНТ. Анодное окисление МУНТ осуществляли при потенциале $+3\text{ В}$ в течение $1.5, 4$, и 5 ч . Как видно из вольт-амперных кривых, снятых на кислородных электродах (рис. 1, а), при увеличении времени анодного окисления до 4 ч электрохимические характеристики этих электродов улучшаются (рис. 1, а, кривая 2). При дальнейшем увеличении времени окисления характеристики сильно не изменяются (рис. 1, а, кривая 3). Также было проведено окисление МУНТ в течение 4 ч при потенциалах, которые варьировались от 1.8 до 4.5 В . Анодное окисление МУНТ при потенциале 3.0 В приводило к получению наиболее каталитически активных материалов для кислородных электродов (рис. 1, б).

Материалы, полученные анодным окислением МУНТ, были восстановлены в щелоч-

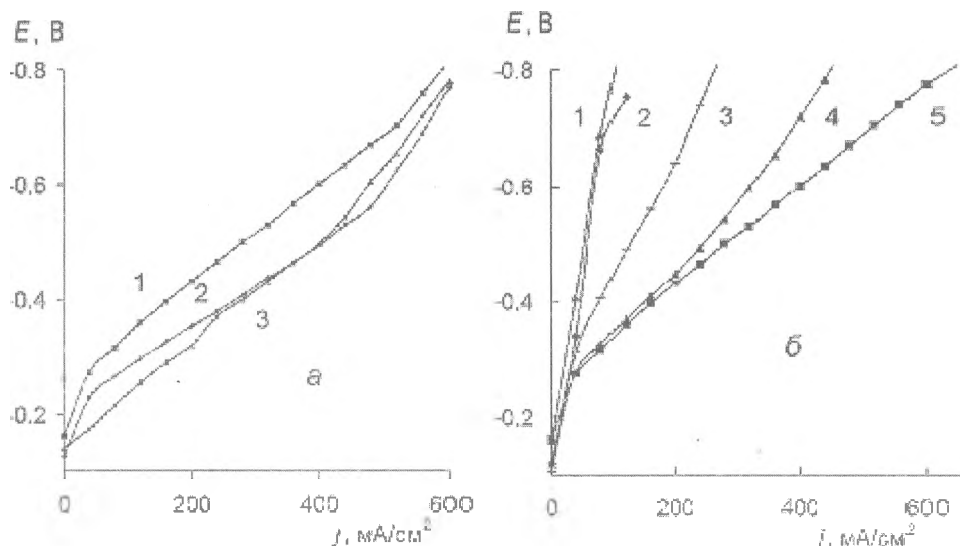


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики кислородных электродов из электрохимически окисленных МУНТ при потенциале +3 В (а), время окисления, ч: 1—1.5; 2—4; 3—5; б — при потенциалах, В: 1—0 (исходные МУНТ); 2—1.8; 3—4.5; 4—2.5; 5—3.0.

ном электролите при потенциале -1.4 В в течение 4 ч. На рис. 2 приведены электронные микрофотографии образцов, полученных электрохимическим окислением углеродных нанотрубок, а также после их электрохимического восстановления. Как следует из микрофотографий, при анодном окислении углеродных нанотрубок (а) получают образцы графеноподобного материала. Дальнейшее восстановление этого образца немного изменяет его структуру (б). Близко расположенные метки атомов углерода в дифракционном кольце показывают,

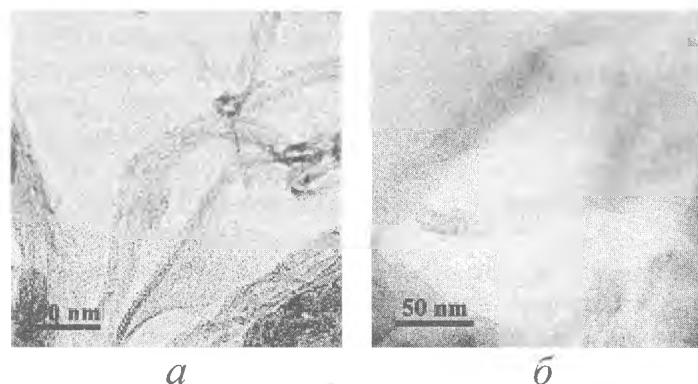


Рис. 2. Микрофотографии электрохимически окисленных МУНТ (а), электрохимически восстановленного материала из окисленных МУНТ (б).

что образец представляет собой блок волнообразных плоских листов. О получении таких материалов также упоминается в работе [34].

На рис. 3 приведены спектры комбинационного рассеяния, снятые при возбуждении длиной волны 514 нм и мощностью 0.6 мВт для материала, полученного анодным окислением МУНТ в кислой среде, а также после его электрохимического восстановления. Спектры комбинационного рассеяния, как и ИК-поглощение

(рис. 4), показывают, что МУНТ после электрохимической обработки переходят в частицы меньшего размера, причем в материале присутствуют все маркерные полосы, характеризующие графитовые структуры, а именно, D -, G - и $2D$ -полосы [40]. Положение, интенсивности и полуширины полос являются отображением тех изменений, которые происходят в образцах в результате приложенных воздействий. После восстановления для окисленного образца наблюдается низкочастотное смещение положения частот полос, а именно G -моды на 1580 (в окисленном — 1583 см^{-1}),

полуширины полосы 39.5 (в окисленном — 42 см^{-1}), что характеризует идеальную графитовую структуру и D -моду при 1355 (в окисленном — 1358 см^{-1}), полуширина полосы 46.6 (в окисленном — 49.2 см^{-1}). Все это подтверждает, что образцы получены из нанотрубок диаметром больше 1 нм [41]. Восстановление приводит к сокращению полуширины полос для обеих мод на 2.5 – 3 см^{-1} и уменьшению отношения интенсивности D -и G -мод с 0.98 до 0.65 . Исходя из анализа полос, а именно, интенсивности $2D$ -полосы и ее отношения к G -моду по-

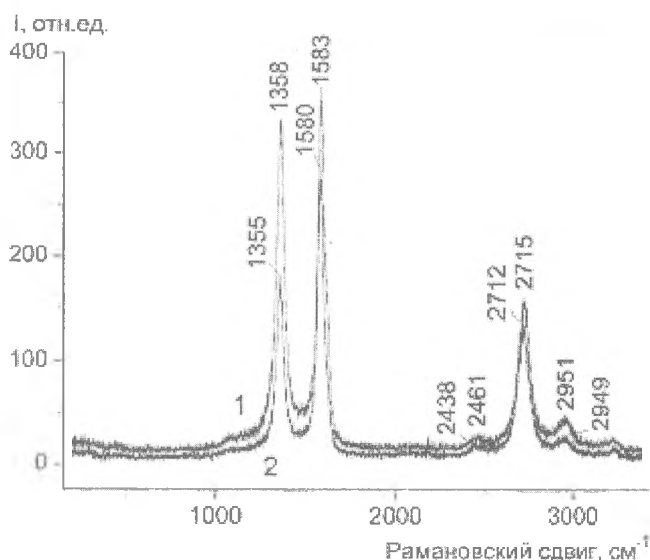


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния: 1 — материала, полученного анодным окислением МУНТ; 2 — электрохимически восстановленных окисленных МУНТ.

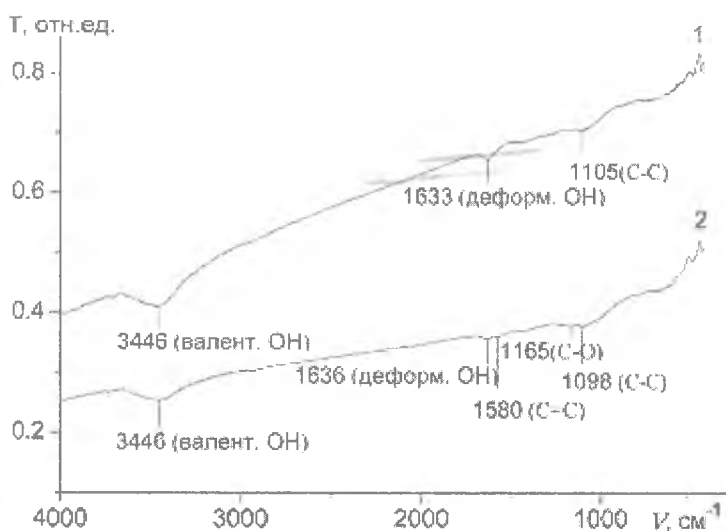


Рис. 4. ИК-спектры: 1 — исходные МУНТ; 2 — материал, полученный анодным окислением МУНТ с последующим электрохимическим восстановлением.

сле окисления МУНТ, кристалличность полученных материалов ухудшается, а после восстановления — улучшается. Об этом свидетельствуют и данные рентгеноструктурного анализа. Спектры комбинационного рассеяния МУНТ были хорошо охарактеризованы в предыдущих работах [42].

На рис. 4 представлены ИК-спектры образцов полученного материала. Как видно из подобия спектров, при анодном окислении МУНТ получают образцы восстановленного оксида графена, дальнейшее электрохимическое восстановление этого материала не приводит к существенным изменениям оксидных групп углерода. В исходных образцах МУНТ и в образцах после их электрохимической обработки присутствуют одни и те же молекулярные группы, а именно OH, C–O, C=C (рис. 4). При этом полученный материал является все же окисленной формой графена, причем окисление носит поверхностный, а не объемный характер, о чем свидетельствует комбинационное рассеяние света и рентгеноструктурный анализ.

Обзорные РФС-спектры ЭВОГ и материала, полученного путем окисления МУНТ (ОМУНТ), представлены на рис. 5, а. Данные РФС показывают, что поверхность ОМУНТ содержит атомы кислорода с энергией связи *остовных* O1s-электронов, равной 531.8 эВ. Эта энергия связи представляет собой суперпозицию адсорбированных кислородсодержащих групп и кислорода, связанного с ОМУНТ. При переходе от ОМУНТ к ЭВОГ, как показано на рис. 5, а, относительная интенсивность спектра O1s-электронов уменьшается, в то время как энергия связи O1s-электронов увеличивается примерно на 0.6 эВ (рис. 5, б). Присутствие кислородсодержащих, адсорбированных на поверхности ЭВОГ, карбоксильных групп обусловлено нахождением образца на воздухе в течение сравнительно длительного времени (несколько недель). Из детальных измерений спектров *остовных* C1s-электронов ОМУНТ и ЭВОГ (рис. 5, в) видно, что максимумы обоих спектров совпадают в пределах точности измерений ± 0.05 эВ. Следует отметить, что максимумы спектров *остовных* C1s-электронов в ОМУНТ и ЭВОГ (284.45–284.50 эВ) расположены очень близко к таковому в графите, а именно 284.4 эВ [43]. Плечо с энергией связи приблизительно

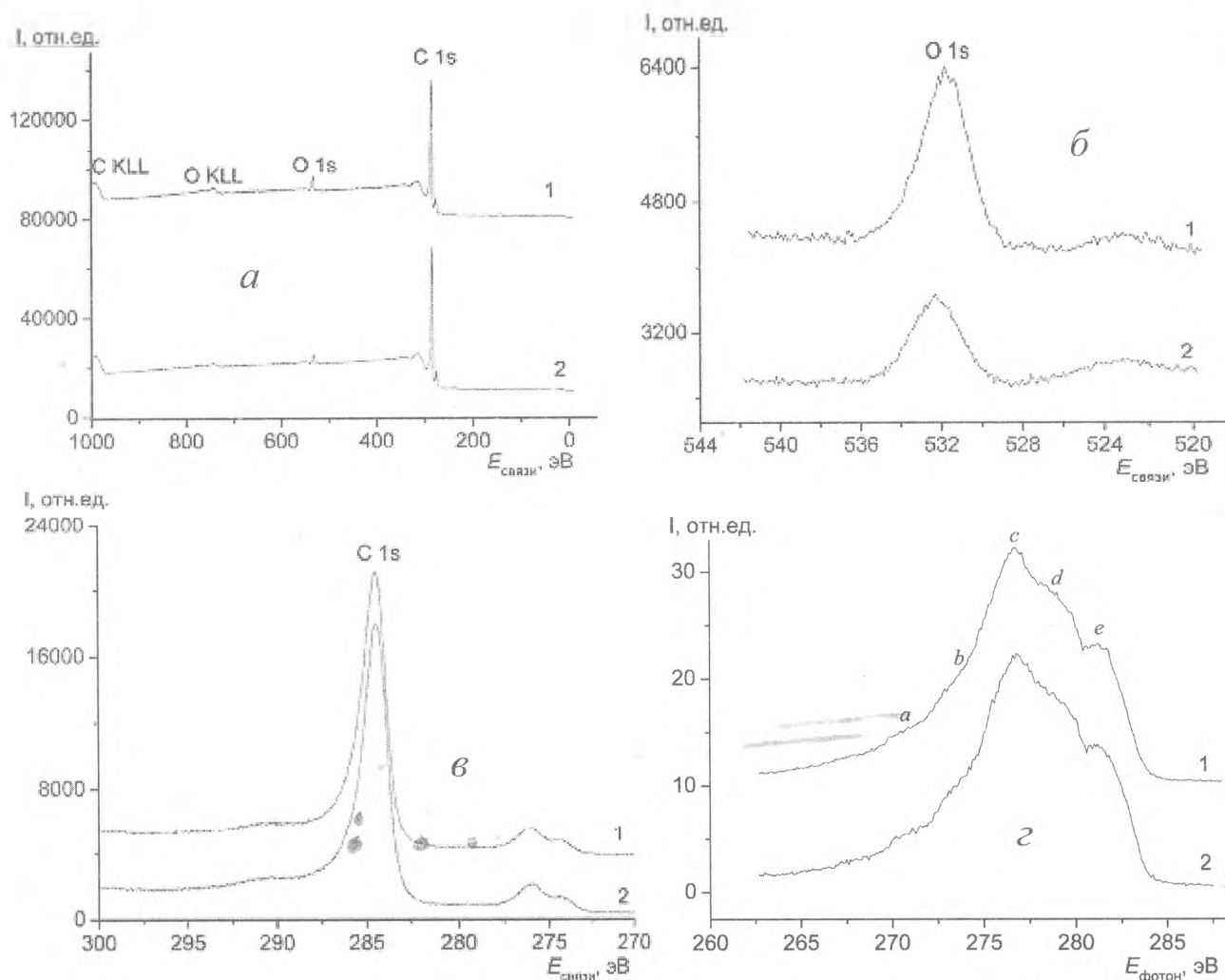


Рис. 5. Обзорные РФС-спектры (а), РФС-спектры остовных O1s (б) и C1s (в) электронов, а также рентгеновские эмиссионные CK_{α} -полосы (г) ОМУНТ (1) и ЭВОГ (2).

но 286.3 эВ, расположенное вблизи основного пика спектров остовных C1s-электронов, возникает из-за наличия гидроксильных групп $\equiv\text{C}-\text{OH}$, плечо при 287.6 эВ — из-за $>\text{C}=\text{O}$ карбонильных групп, а плечо при 288.8 эВ является результатом присутствия $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ карбоксильных групп. Сообщалось [8], что во многих углеродсодержащих материалах спектры остовных O1s-электронов демонстрируют наличие трех компонентов с энергией связи порядка 531.6, 533.3 и 534.7 эВ, которые соответствуют связям $\text{O}=\text{C}$, $\text{O}-\text{C}$ и $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ соответственно.

На рис. 5, г представлены рентгеновские

эмиссионные CK_{α} -полосы ОМУНТ и ЭВОГ, они похожи в обоих исследованных образцах. Известно, что в высокоэнергетической части рентгеновских эмиссионных CK_{α} -полос МУНТ и графита, соответствующей энергетическому положению особенностей тонкой структуры "с"—"d" и "е" CK_{α} -спектров (рис. 5, г), локализованы C2p-состояния, которые принимают участие в формировании $\pi+\sigma$ - и π -связей соответственно [44–46]. Эти состояния соответствуют C2p-состояниям в смешанном $\text{pp}\sigma^+$ $\text{pp}\pi$ - и чистом $\text{pp}\pi$ -взаимодействии [46] в этих углеродных материалах. Как видно на рис. 5, г, при переходе от ОМУНТ к ЭВОГ количе-

ство подполос $СК_{\alpha}$ -спектров и их энергетическое положение существенно не изменяются. Правда, как видно из рис. 5, в, максимум "с" $СК_{\alpha}$ -полосы, соответствующий $C2p$ -состояниям смешанных $pp\sigma + pp\pi$ -взаимодействий, немного уже по сравнению с таковым в ЭВОГ. Можно предположить, что в энергетической области вблизи максимума "с" $СК_{\alpha}$ -полосы в ОМУНТ сосредоточены также $C2p$ -состояния, принимающие участие в формировании связей С–О в исследуемом углеродном материале. К сожалению, интенсивность $ОК_{\alpha}$ -спектра в ОМУНТ была довольно низкой для интерпретации особенностей ее тонкой структуры.

Рентгенограммы полученных образцов приведены на рис. 6. Как следует из рентгенофазового анализа, после анодного окисления

I, отн.ед.

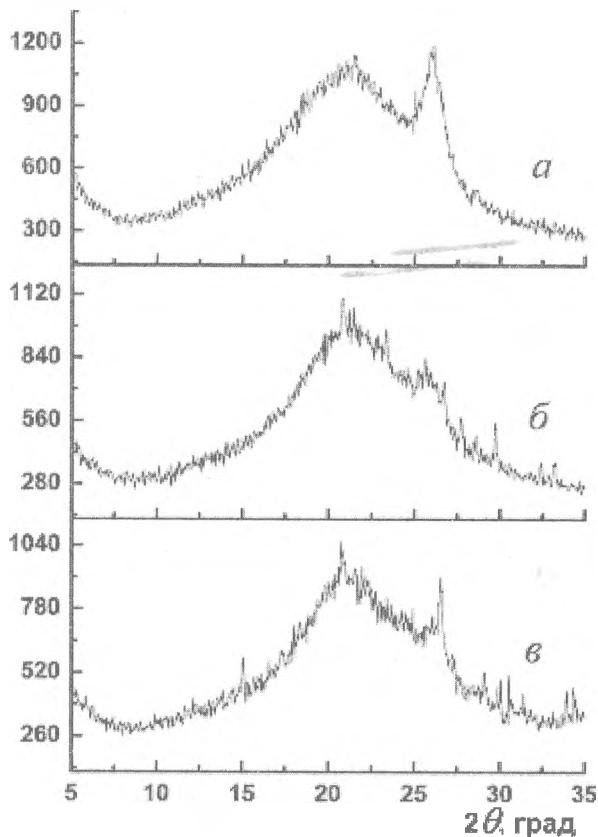


Рис. 6. Рентгенограммы: *a* — исходных углеродных нанотрубок; *б* — образца, полученного окислением МУНТ в H_2SO_4 в течение 4 ч при потенциале 3.0 В; *в* — электрохимически восстановленного образца, полученного из окисленных МУНТ.

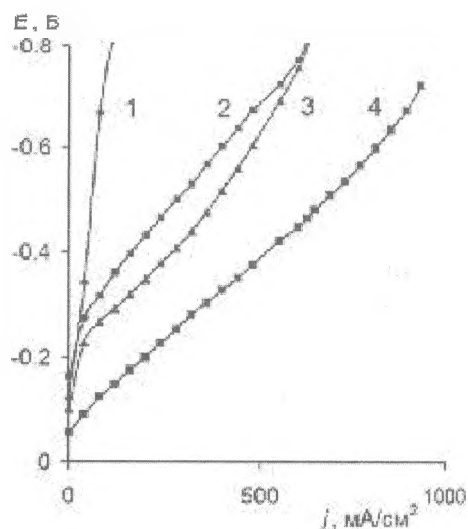


Рис. 7. Зависимость потенциала (E) от плотности тока (j) для кислородных электродов из: 1 — исходных МУНТ; 2 — образца графена, полученного окислением МУНТ; 3 — полученного электрохимическим восстановлением оксида графена; 4 — МУНТ с платиновой чернью 10 % мас.

МУНТ получается восстановленный оксид графена, и дальнейшее восстановление этого образца не приводит к видимым на рентгенограмме результатам, хотя пик, относящийся к графиту, сужается и незначительно смещается в сторону увеличения угла, что обозначает изменение межплоскостного расстояния по сравнению с исходным образцом. Пик вблизи 10° , который связывают с оксидом графена, на рентгенограмме отсутствует.

На рис. 7 представлены сравнительные характеристики кислородных электродов на основе исходных МУНТ (кривая 1), образцов частично восстановленного оксида графена, полученного анодным электрохимическим окислением МУНТ (кривая 2), образцов полученных электрохимическим восстановлением окисленных МУНТ (кривая 3) и МУНТ с нанесенной платиной (кривая 4). Как видно из рисунка, электроды на основе восстановленного электрохимическим методом оксида графена по своим электрокаталитическим характеристикам приближаются к электродам на основе платиносодержащих материалов. Исходя из приведенных данных, можно сделать вывод, что, используя анодное окисление МУНТ

при потенциале 3 В (отн. ХСЭ) на протяжении 4 ч в 96 %-й серной кислоте, можно получить восстановленный оксид графена. Дальнейшее электрохимическое восстановление образца приводит к небольшому увеличению электрокаталитической активности (кривая 3). Кислородные электроды на основе электрохимически полученных образцов графена в гальваностатическом режиме при плотностях тока 200 мА/см² были стабильны в течение шести месяцев.

ВЫВОДЫ. Катодным электрохимическим восстановлением оксида графена, полученного из анодно окисленных многостенных углеродных нанотрубок, в щелочной среде при потенциале –1.4 В был синтезирован электрохимически восстановленный оксид графена. С помощью электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, рентгеновской фотоэлектронной и эмиссионной спектроскопии, спектров ИК-поглощения и комбинационного рассеивания подтверждена возможность получения восстановленного оксида графена из углеродных нанотрубок электрохимическим методом. Предложенный метод получения восстановленного оксида графена прост и технологичен в применении. В результате электрохимических исследований установлено, что полученные образцы электрохимически восстановленного оксида графена являются перспективными материалами в качестве носителя катализаторов для кислородных электродов топливных элементов.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ОТРИМАННЯ ГРАФЕНОВИХ СТРУКТУР З ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК ДЛЯ КИСНЕВИХ ЕЛЕКТРОДІВ

М.О.Данилов^{1*}, І.А.Русецкий¹, І.О.Слободянюк², Г.І.Довбешко², О.Ю.Хижун³, В.В.Стрельчук⁴, Г.Я.Колбасов¹

¹ Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України, просп. академіка Палладіна, 32-34, Київ, 03142, Україна

² Інститут фізики НАН України, просп. Науки, 46, Київ, 03680, Україна

³ Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича НАН України, вул. Крижановського, 3, Київ, 03142, Україна

⁴ Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є.Лашкарьова НАН України, просп. Науки, 41, Київ, 03028, Україна
* e-mail: danilovmickle@rambler.ru

Електрохімічним методом синтезовано відновлений оксид графену з багатостінних вуглецевих нанотрубок (БВНТ). Окислення БВНТ проводили в кислому середовищі при потенціалі +3 В, а відновлення — в лужному середовищі при –1.4 В (відн. ХСЕ). Отримання графенових структур доведено електронною мікроскопією, рентгенофазовим аналізом, РФС, ІК-спектрами і спектрами комбінаційного розсіювання. Досліджено вольт-амперні характеристики кисневих електродів на основі одержаних графенових матеріалів. Синтезовані матеріали є стабільними і каталітично активними матеріалами в якості носія катализаторів кисневих електродів джерел струму.

К л ю ч о в і с л о в а: електроокислення і електровідновлення вуглецевих нанотрубок, відновлений оксид графена, електрокаталіз, електродний матеріал, кисневий електрод.

ELECTROCHEMICAL PREPARATION OF GRAPHENE STRUCTURES FROM CARBON NANOTUBES FOR OXYGEN ELECTRODES

M.O.Danilov^{1*}, I.A.Rusetskyi¹, I.A.Slobodyanyuk¹, G.I.Dovbeshko², O.Yu.Khyzhun³, V.V.Strelchuk⁴, G.Ya.Kolbasov¹

¹ Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Science of Ukraine, 32-34 Palladin Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine

² Institute of Physics of the National Academy of Science of Ukraine, 46 Nauka Avenue, Kyiv, 03028, Ukraine

³ Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of the National Academy of Science of Ukraine, 3 Krzhizhanovsky Str., Kyiv, 03142, Ukraine

⁴ Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics of the National Academy of Science of Ukraine, 41 Nauka Avenue, Kyiv, 03028, Ukraine
* e-mail: danilovmickle@rambler.ru

By the electrochemical method were synthesized reduced graphene oxides from multiwalled carbon nanotubes (MWNTs). Oxidation of MWCNTs was carried out in an acidic medium at a +3 V potential, and the reduction was carried out in an alkaline medium at –1.4 V (relative silver chloride reference electrode). The preparation of graphene structures

was proved by electron microscopy, XRD, XPS, IR spectra, and Raman spectra. The current-voltage characteristics of oxygen electrodes based on the obtained graphene materials are investigated. Synthesized materials are stable and catalytically active materials for use as catalyst carriers for oxygen electrodes of current sources.

К е у w o r d s: електроокислення і електровідновлення вуглецевих нанотрубок, відновлений оксид графена, електрокаталіз, електродний матеріал, кисневий електрод.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bidault F., Brett D.J.L., Middleton P.H. *et al.* Review of gas diffusion cathodes for alkaline fuel cells // *J. Power Sources*. -2009. -**187**. -P. 39–48.
2. Wang G., Shen X., Yao J. *et al.* Graphene nanosheets for enhanced lithium storage in lithium ion batteries // *Carbon*. -2009. -**47**. -P. 2049–2053.
3. Xin Y., Liu J., Jie X. *et al.* Preparation and electrochemical characterization of nitrogen doped graphene by microwave as supporting materials for fuel cell catalysts // *Electrochim. Acta*. -2012. -**60**. -P. 354–358.
4. Lin Z., Waller G., Liu Y. *et al.* Facile synthesis of nitrogen-doped graphene via pyrolysis of graphene oxide and urea and its electrocatalytic activity toward oxygen reduction reaction // *Adv. Energy Materials*. -2012. -**2**. -P. 884–888.
5. Qu L.T., Liu Y., Baek J.B. *et al.* Nitrogen-doped graphene as efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction in fuel cells // *ACS Nano*. -2010. -**4**. -P. 1321–1326.
6. Lin Z.Y., Song M.K., Ding Y. *et al.* Facile preparation of nitrogen-doped graphene as a metal-free catalyst for oxygen reduction reaction // *Phys. Chem. Chem. Phys.* -2012. -**14**. -P. 3381–3387.
7. Shao Y., Zhang S., Wang C. *et al.* Highly durable graphene nanoplatelets supported Pt nanocatalysts for oxygen reduction // *J. Power Sources*. -2010. -**195**. -P. 4600–4605.
8. Aliofkhazraei M., Ali N., Milne W.I. *et al.* Graphene Science Handbook. Fabrication Methods. -London; New York: CRC Press/Taylor&Francis, 2016.
9. Low C.T.J., Walsh F.C., Chakrabarti M.H. *et al.* Electrochemical Approaches to the Production of Graphene Flakes and Their Potential Applications // *Carbon*. -2013. -**54**. -P. 1–21.
10. Zhang Z.P., Yan J., Jin H.Z. *et al.* Tuning the reduction extent of electrochemically reduced graphene oxide electrode film to enhance its detection limit for voltammetric analysis // *Electrochim. Acta*. -2014. -**139**. -P. 232–237.
11. Wang L., Chua C.K., Khezri B. *et al.* Remarkable electrochemical properties of electrochemically reduced graphene oxide towards oxygen reduction reaction are caused by residual metal-based impurities // *Electrochem. Comm.* -2016. -**62**. -P. 17–20.
12. Toh S.Y., Loh K.S., Kamarudin S.K. *et al.* The impact of electrochemical reduction potentials on the electrocatalytic activity of graphene oxide toward the oxygen reduction reaction in an alkaline medium // *Electrochim. Acta*. -2016. -**199**. -P. 194–203.
13. Yang Q., Pang S.-K., Yung K.-C. Electrochemically reduced graphene oxide/carbon nanotubes composites as binder-free supercapacitor electrodes // *J. Power Sources*. -2016. -**311**. -P. 144–152.
14. Zhou M., Wang Y.L., Zhai Y.M. *et al.* Controlled synthesis of large-area and patterned electrochemically reduced graphene oxide films // *Chem. Eur. J.* -2009. -**15**. -P. 6116–6120.
15. Shao Y., Wang J., Engelhard M. *et al.* Facile and controllable electrochemical reduction of graphene oxide and its applications // *J. Mater. Chem.* -2010. -**20**. -P. 743–748.
16. John R., Shinde D.B., Liu L. *et al.* Sequential Electrochemical Unzipping of Single-Walled Carbon Nanotubes to Graphene Ribbons Revealed by in Situ Raman Spectroscopy and Imaging // *ACS Nano*. -2014. -**8**. -P. 234–242.
17. Shinde D.B., Debgupta J., Kushwaha A. *et al.* Electrochemical Unzipping of Multi-walled Carbon Nanotubes for Facile Synthesis of High-Quality Graphene Nanoribbons // *J. Amer. Chem. Soc.* -2011. -**133**. -P. 4168–4171.
18. Waters W.A. Mechanisms of oxidation by compounds of chromium and manganese // *Q. Rev. Chem. Soc.* -1958. -**12**. -P. 277–300.
19. Ohloff G., Giersch W. Conversion of Vicinal Diols into Dicarboxyl Compounds by Manganese Dioxide // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* -1973. -**12**. -P. 401–402.
20. Kosynkin D.V., Higginbotham A.L., Sinitskii A. *et al.* Longitudinal Unzipping of Carbon Nanotubes to Form Graphene Nanoribbons // *Nature*. -2009. -**458**. -P. 872–876.
21. Higginbotham A.L., Kosynkin D.V., Sinitskii A. *et al.* Lower-Defect Graphene Oxide Nanoribbons from Multiwalled Carbon Nanotubes // *ACS Nano*. -2010. -**4**. -P. 2059–2069.
22. Dimiev A.M., Tour J.M. Mechanism of Graphene Oxide Formation // *ACS Nano*. -2014. -**8**. -P. 3060–3068.
23. James D.K., Tour J.M. Graphene: Powder, Flakes, Ribbons, and Sheets // *Acc. Chem. Res.* -2013. -**46**. -P. 2307–2318.
24. James D.K., Tour J.M. The Chemical Synthesis of Graphene Nanoribbons – A Tutorial Review // *Macromol. Chem. Phys.* -2012. -**213**. -P. 1033–1050.

25. Hathcock K.W., Brumfield J.C., Goss C.A. et al. Incipient electrochemical oxidation of highly oriented pyrolytic graphite: correlation between surface blistering and electrolyte anion intercalation // *Anal. Chem.* -1995. -**67**. -P. 2201–2206.
26. Skowronski J.M. Electrochemical intercalation of HClO_4 into graphite and CrO_3 —graphite intercalation compound // *Synth. Metal.* -1995. -**73**. -P. 21–25.
27. Bourelle E., Claude-Montigny B., Metrot A. Electrochemical exfoliation of HOPG in formic-sulfuric acid mixtures // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* -1998. -**310**. -P. 321–326.
28. Alliata D., Haring P., Haas O. et al. Anion intercalation into highly oriented pyrolytic graphite studied by electrochemical atomic force microscopy // *Electrochem. Commun.* -1999. -**1**. -P. 5–9.
29. Schnyder B., Alliata D., Kotz R. et al. Electrochemical intercalation of perchlorate ions in HOPG: an SFM/LFM and XPS study // *Appl. Surface Sci.* -2001. -**173**. -P. 221–232.
30. Choo H-S., Kinumoto T., Jeong S-K. et al. Mechanism for electrochemical oxidation of highly oriented pyrolytic graphite in sulfuric acid solution // *J. Electrochem. Soc.* -2007. -**154**. -P. B1017–1023.
31. Dilimon V.S., Sampath S. Electrochemical preparation of few layer-graphene nanosheets via reduction of oriented exfoliated graphene oxide thin films in acetamide-urea-ammonium nitrate melt under ambient conditions // *Thin Solid Films.* -2011. -**519**. -P. 2323–2327.
32. Su C.Y., Lu A.Y., Xu Y. et al. High quality thin graphene films from fast electrochemical exfoliation // *ACS Nano.* -2011. -**5**. -P. 2332–2339.
33. You X., Chang J.H., Ju B.K. et al. An electrochemical route to graphene oxide // *J. Nanosci. Nanotechnol.* -2011. -**11**. -P. 5965–5968.
34. Yan L., Zheng Y.B., Zhao F. et al. Chemistry and physics of a single atomic layer: strategies and challenges for functionalization of graphene and graphene based materials // *Chem. Soc. Rev.* -2012. -**41**. -P. 97–114.
35. Bratsch S.G. Standard electrode potentials and temperature coefficients in water at 298.15 K // *J. Phys. Chem.* -1989. -**18**. -P. 1–21.
36. Zehtab A.Y., Roberts E.P.L., Sundararaj U. On the Possibility of Electrochemical Unzipping of Multiwalled Carbon Nanotubes to Produce Graphene Nanoribbons // *Mat. Research Bull.* -2016. -**80**. -P. 243–248.
37. Meisel A., Leonhardt G., Szargan R. X-Ray Spectra and Chemical Binding. -Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 1989.
38. Kurdyumov A.V., Britun V.F., Khyzhun O.Y. et al. Structure of the dense amorphous carbon phase synthesized in a mixture with diamond as a result of shock compression of carbon black // *Diamond Relat. Mater.* -2011. -**20**. -P. 974–979.
39. Danilov M.O., Kolbasov G.Ya., Rusetskii I.A. et al. Electrocatalytic properties of multiwalled carbon nanotubes-based nanocomposites for oxygen electrodes // *Russ. J. Appl. Chem.* -2012. -**85**. -P. 1536–1540.
40. Danilov M.O., Rusetskii I.A., Slobodyanyuk I.A. et al. Synthesis, properties, and application of graphene – based materials obtained from carbon nanotubes and acetylene black // *Ukr. J. Phys.* -2016. -**61**. -P. 909–916.
41. Ferrari A.C., Meyer J.C., Scardaci V. et al. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers // *Phys. Rev. Lett.* -2006. -**97**. -P. 187401 (1–4).
42. Danilov M.O., Slobodyanyuk I.A., Rusetskii I.A. et al. Influence of the synthesis conditions of reduced graphene oxide on the electrochemical characteristics of the oxygen electrode // *Nanosci. Nanotechnol. Research.* -2014. -**2**. -P. 12–17.
43. Khyzhun O.Y., Zhurakovskiy E.A., Sinelnichenko A.K. et al. Electronic structure of tantalum subcarbides studied by XPS, XES, and XAS methods // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* -1996. -**82**. -P. 179–192.
44. Khyzhun O.Y. XPS, XES, and XAS studies of the electronic structure of substoichiometric cubic TaC_x and hexagonal Ta_2C_x carbides // *J. Alloys Compd.* -1997. -**259**. -P. 47–58.
45. Ostling D., Tomanek D., Rosen A. Electronic structure of single-wall, multiwall, and filled carbon nanotubes // *Phys. Rev. B.* -1997. -**55**. -P. 13980–13988.
46. Zaulychnyy Y.V., Solonin Y.M., Foya O.O. et al. Energy Redistribution of the Valence Electrons Due to Nanodispersion of Materials and Its Evidence as Determined by the Ultrasoft X-Ray emission Spectra // *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* -2008. -**30**. -P. 169–187.

REFERENCES

1. Bidault F., Brett D.J.L., Middleton P.H., Brandon N.P. Review of gas diffusion cathodes for alkaline fuel cells. *J. Power Sources.* 2009. **187**: 39.
2. Wang G., Shen X., Yao J., Park J. Graphene nanosheets for enhanced lithium storage in lithium ion batteries. *Carbon.* 2009. **47**: 2049.
3. Xin Y., Liu J., Jie X., Liu W., Liu F., Yin Y., Gu J., Zou Z. Preparation and electrochemical characterization of nitrogen doped graphene by microwave as supporting materials for fuel cell catalysts. *Electrochim. Acta.* 2012. **60**: 354.
4. Lin Z., Waller G., Liu Y., Liu M., Wong C.P. Facile synthesis of nitrogen-doped graphene via pyrolysis of graphene oxide and urea and its electrocatalytic activity toward oxygen reduction reaction. *Adv. Energy Mater.* 2012. **2**: 884.

5. Qu L.T., Liu Y., Baek J.B., Dai L.M. Nitrogen-doped graphene as efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction in fuel cells. *ACS Nano*. 2010. **4**: 1321.
6. Lin Z.Y., Song M.K., Ding Y., Liu Y., Liu M.L., Wong C.P. Facile preparation of nitrogen-doped graphene as a metal-free catalyst for oxygen reduction reaction. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012. **14**: 3381.
7. Shao Y., Zhang S., Wang C., Nie Z., Liu J., Wang Y., Lin Y. Highly durable graphene nanoplatelets supported Pt nanocatalysts for oxygen reduction. *J. Power Sources*. 2010. **195**: 4600.
8. Aliofkhaezai M., Ali N., Milne W.I., Ozkan C.S., Mitura S., Juana L. *Graphene Science Handbook. Fabrication Methods*. (London; New York: CRC Press/Taylor&Francis, 2016.)
9. Low C.T.J., Walsh F.C., Chakrabarti M.H., Hashim M.A., Hussain M.A. Electrochemical Approaches to the Production of Graphene Flakes and Their Potential Applications. *Carbon*. 2013. **54**: 1.
10. Zhang Z.P., Yan J., Jin H.Z., Yin J. Tuning the reduction extent of electrochemically reduced graphene oxide electrode film to enhance its detection limit for voltammetric analysis. *Electrochim. Acta*. 2014. **139**: 232.
11. Wang L., Chua C.K., Khezri B., Webster R.D., Pummera M. Remarkable electrochemical properties of electrochemically reduced graphene oxide towards oxygen reduction reaction are caused by residual metal-based impurities. *Electrochem. Comm.* 2016. **62**: 17.
12. Toh S.Y., Loh K.S., Kamarudin S.K., Daud W.R.W. The impact of electrochemical reduction potentials on the electrocatalytic activity of graphene oxide toward the oxygen reduction reaction in an alkaline medium. *Electrochim. Acta*. 2016. **199**: 194.
13. Yang Q., Pang S.-K., Yung K.-C. Electrochemically reduced graphene oxide/carbon nanotubes composites as binder-free supercapacitor electrodes. *J. Power Sources*. 2016. **311**: 144.
14. Zhou M., Wang Y.L., Zhai Y.M., Zhai J.F., Ren W., Wang F., Dong S.J. Controlled synthesis of large-area and patterned electrochemically reduced graphene oxide films. *Chem. Eur. J.* 2009. **15**: 6116.
15. Shao Y., Wang J., Engelhard M., Wang C., Lin Y. Facile and controllable electrochemical reduction of graphene oxide and its applications. *J. Mater. Chem.* 2010. **20**: 743.
16. John R., Shinde D.B., Liu L., Ding F., Xu Z., Vijayan C., Pillai V.K., Pradeep T. Sequential Electrochemical Unzipping of Single-Walled Carbon Nanotubes to Graphene Ribbons Revealed by in Situ Raman Spectroscopy and Imaging. *ACS Nano*. 2014. **8**: 234.
17. Shinde D.B., Debgupta J., Kushwaha A., Aslam M., Pillai V.K. Electrochemical Unzipping of Multiwalled Carbon Nanotubes for Facile Synthesis of High-Quality Graphene Nanoribbons. *J. Amer. Chem. Soc.* 2011. **133**: 4168.
18. Waters W.A. Mechanisms of oxidation by compounds of chromium and manganese. *Q. Rev. Chem. Soc.* 1958. **12**: 277.
19. Ohloff G., Giersch W. Conversion of Vicinal Diols into Dicarbonyl Compounds by Manganese Dioxide. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1973. **12**: 401.
20. Kosynkin D.V., Higginbotham A.L., Sinitskii A., Lomedal J.R., Dimiev A., Price B.K., Tour J.M. Longitudinal Unzipping of Carbon Nanotubes to Form Graphene Nanoribbons. *Nature*. 2009. **458**: 872.
21. Higginbotham A.L., Kosynkin D.V., Sinitskii A., Sun Z., Tour J.M. Lower-Defect Graphene Oxide Nanoribbons from Multiwalled Carbon Nanotubes. *ACS Nano*. 2010. **4**: 2059.
22. Dimiev A.M., Tour J.M. Mechanism of Graphene Oxide Formation. *ACS Nano*. 2014. **8**: 3060.
23. James D.K., Tour J.M. Graphene: Powder, Flakes, Ribbons, and Sheets. *Acc. Chem. Res.* 2013. **46**: 2307.
24. James D.K., Tour J.M. The Chemical Synthesis of Graphene Nanoribbons – A Tutorial Review. *Macromol. Chem. Phys.* 2012. **213**: 1033.
25. Hathcock K.W., Brunfield J.C., Goss C.A., Irene E.A., Murray R.W. Incipient electrochemical oxidation of highly oriented pyrolytic graphite: correlation between surface blistering and electrolyte anion intercalation. *Anal. Chem.* 1995. **67**: 2201.
26. Skowronski J.M. Electrochemical intercalation of HClO₄ into graphite and CrO₃—graphite intercalation compound. *Synth. Metal.* 1995. **73**: 21.
27. Bourelle E., Claude-Montigny B., Metrot A. Electrochemical exfoliation of HOPG in formic-sulfuric acid mixtures. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1998. **310**: 321.
28. Alliata D., Haring P., Haas O., Kotz R., Siegenthaler H. Anion intercalation into highly oriented pyrolytic graphite studied by electrochemical atomic force microscopy. *Electrochem. Commun.* 1999. **1**: 5.
29. Schnyder B., Alliata D., Kotz R., Siegenthaler H. Electrochemical intercalation of perchlorate ions in HOPG: an SFM/LFM and XPS study. *Appl. Surface Sci.* 2001. **173**: 221.
30. Choo H.-S., Kinumoto T., Jeong S.-K., Iriyama Y., Abe T., Ogumi Z. Mechanism for electrochemical oxidation of highly oriented pyrolytic graphite in sulfuric acid solution. *J. Electrochem. Soc.* 2007. **154**: B1017.
31. Dilimon V.S., Sampath S. Electrochemical preparation of few layer-graphene nanosheets via reduction of oriented exfoliated graphene oxide thin films in acetamide-urea-ammonium nitrate melt under ambient conditions. *Thin Solid Films*. 2011. **519**: 2323.

32. Su C.Y., Lu A.Y., Xu Y., Chen F.R., Khlobystov A.N., Li L.J. High quality thin graphene films from fast electrochemical exfoliation. *ACS Nano*. 2011. **5**: 2332.
33. You X., Chang J.H., Ju B.K., Pak J.J. An electrochemical route to graphene oxide. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2011. **11**: 5965.
34. Yan L., Zheng Y.B., Zhao F., Li S., Gao X., Xu B. Chemistry and physics of a single atomic layer: strategies and challenges for functionalization of graphene and graphene based materials. *Chem. Soc. Rev.* 2012. **41**: 97.
35. Bratsch S.G. Standard electrode potentials and temperature coefficients in water at 298.15 K. *J. Phys. Chem.* 1989. **18**: 1.
36. Zehtab A.Y., Roberts E.P.L., Sundararaj U. On the Possibility of Electrochemical Unzipping of Multiwalled Carbon Nanotubes to Produce Graphene Nanoribbons. *Mat. Research Bull.* 2016. **80**: 243.
37. Meisel A., Leonhardt G., Szargan R. *X-Ray Spectra and Chemical Binding*. (Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 1989.)
38. Kurdyumov A.V., Britun V.F., Khyzhun O.Y., Zaulychnyy Y.V., Bekenev V.L., Dymarchuk V.O., Danilenko A.I. Structure of the dense amorphous carbon phase synthesized in a mixture with diamond as a result of shock compression of carbon black. *Diamond Relat. Materials*. 2011. **20**: 974.
39. Danilov M.O., Kolbasov G.Ya., Rusetskii I.A., Slobodyanyuk I.A. Electrocatalytic properties of multiwalled carbon nanotubes-based nanocomposites for oxygen electrodes. *Russ. J. Appl. Chem.* 2012. **85**: 1536.
40. Danilov M.O., Rusetskii I.A., Slobodyanyuk I.A., Dovbeshko G.I., Kolbasov G.Ya., Stubrov Yu.Yu. Synthesis, properties, and application of graphene-based materials obtained from carbon nanotubes and acetylene black. *Ukr. J. Phys.* 2016. **61**: 909.
41. Ferrari A.C., Meyer J.C., Scardaci V., Casiraghi C., Lazzeri M., Mauri F., Piscanec S., Jiang D., Novoselov K.S., Roth S., Geim A.K. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Phys. Rev. Lett.* 2006. **97**: 187401(1).
42. Danilov M.O., Slobodyanyuk I.A., Rusetskii I.A., Dovbeshko G.I., Kolbasov G.Ya. Influence of the synthesis conditions of reduced graphene oxide on the electrochemical characteristics of the oxygen electrode. *Nanosci. Nanotechnol. Research*. 2014. **2**: 12.
43. Khyzhun O.Y., Zhurakovskiy E.A., Sinelnichenko A.K., Kolyagin V.A. Electronic structure of tantalum subcarbides studied by XPS, XES, and XAS methods. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 1996. **82**: 179.
44. Khyzhun O.Y. XPS, XES, and XAS studies of the electronic structure of substoichiometric cubic TaC_x and hexagonal Ta₂C_x carbides. *J. Alloys Compd.* 1997. **259**: 47.
45. Ostling D., Tomanek D., Rosen A. Electronic structure of single-wall, multiwall, and filled carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*. 1997. **55**: 13980.
46. Zaulychnyy Y.V., Solonin Y.M., Foya O.O., Khyzhun O.Y., Vasylyuk O. Energy Redistribution of the Valence Electrons Due to Nanodispersion of Materials and Its Evidence as Determined by the Ultra-soft X-Ray emission Spectra. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* 2008. **30**: 169.

Поступила 20.03.2017