

УДК 544.478-03+544.653.3

МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ КАРБОНИЗИРОВАННОГО МЕЛАМИНОФОРМАЛЬДЕГИДНОГО ПОЛИМЕРА И ИХ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2022 г. Н. М. Иванова^а, *, З. М. Мулдахметов^а, Е. А. Соболева^а,
Я. А. Висурханова^а, Т. С. Животова^а

^аТОО “Институт органического синтеза и углехимии Республики Казахстан”, Караганда, Казахстан

*e-mail: nmiva@mail.ru

Поступила в редакцию 27.01.2022 г.

После доработки 04.04.2022 г.

Принята к публикации 10.04.2022 г.

Композиты металл/N-допированный углерод (M/C–N) получены с применением меламинаформальдегидного полимера (МФП), как источника C–N-углерода, и соли металла (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}) по двум методикам синтеза: 1 – введение соли металла *in situ* поликонденсации меламина с формальдегидом с дальнейшей термической обработкой при 400, 500 и 700°C, 2 – проведение химического восстановления катионов металла в присутствии карбонизированного МФ-полимера. Методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии проанализированы фазовые составы и морфологические особенности полученных композитов. Их электрокаталитические свойства изучены в процессе электрогидрирования ацетофенона. Установлена более высокая электрокаталитическая активность композитов Cu/C–N, приготовленных по методике 2, благодаря дополнительному восстановлению катионов меди в электрохимической системе. Синтез композитов по методике 1 и их термическая обработка приводят к формированию оксидов металлов и их восстановленных форм, находящихся большей частью внутри углеродной матрицы карбонизированного МФ-полимера.

Ключевые слова: металл-углеродные композиты, меламинаформальдегидный полимер, термическая обработка, химическое и электрохимическое восстановление катионов металлов, электрокатализаторы, ацетофенон, электрокаталитическая активность

DOI: 10.31857/S042485702210005X

ВВЕДЕНИЕ

В последние два десятилетия особое внимание уделяется созданию каталитических систем из наночастиц металлов, нанесенных на углеродный носитель, модифицированный гетероатомами, в качестве которых наиболее часто используется азот (C–N-углеродный носитель) [1–4]. Многими исследованиями показано, что введение азота в углеродный материал повышает полярность углеродной матрицы, улучшает взаимодействие наночастиц металла с C–N-носителем, стабилизирует наночастицы металла, что способствует улучшению его адсорбционных, каталитических, электрохимических и др. физико-химических свойств [1–7]. Выделяют два основных способа получения металл-углеродных материалов, допированных азотом [2]: первый – нанесение металла на предварительно приготовленный C–N-углеродный материал, что возможно выполнить различными методами, включая импрегнирование, осаждение, золь-иммобилизацию и др.; вто-

рой – одновременное введение металла и азота в углеродный носитель. Второй способ предполагает проведение карбонизации смешанных друг с другом прекурсоров гетероатома, металла и углеродного материала и считается наиболее простым для создания катализаторов типа металл/допированный гетероатомом пористый углерод [3].

Как пример первого способа создания M/C–N-катализаторов можно привести работу [8], в которой описано получение катализаторов из наночастиц Pt, нанесенных на допированный азотом пористый углерод, приготовленный в результате термической обработки сажи (carbon black) и цианамиды, проявивших высокую эффективность в реакции восстановления кислорода. Отмечено, что на поверхности допированного азотом углеродного носителя появляются дополнительные активные центры, способствующие равномерному распределению наночастиц платины и уменьшению их размеров (1.90–2.99 нм), что повышает эффективность Pt/C–N-катализа-

торов. В качестве углеродного материала в этом способе часто используют функционализированные углеродные нанотрубки, графен и другие современные углеродные наноматериалы [9–11].

Ко второму способу получения металл-углеродных допированных азотом композитов относится проведение совместной термической обработки азотсодержащего полимера и прекурсора металла. Подобным образом были приготовлены металл-углеродные нанокompозиты на основе полиакрилонитрила и соли металла путем их совместного инфракрасного нагрева [12, 13]. Селективные электрокатализаторы восстановления нитробензола в анилин – металлы Fe, Co, Cu на N-допированном углеродном носителе – были приготовлены путем карбонизации полианилина, синтезированного в присутствии активированного угля и прекурсора металла [14]. Авторами было установлено, что в структуре пиролизованного углеродного материала содержатся атомы азота пиридиновой, пиррольной и других конфигураций. По подобной методике были получены также PANI–M–C-катализаторы (M = Fe и/или Co), в которых агрегаты металлов инкапсулированы в оболочку графитизированного углерода [15].

В данной работе приведены результаты исследований по созданию металл-углеродных композитов (Cu/C–N, Ni/C–N, Co/C–N) на основе меламинаформальдегидного полимера (МФП) и нитратов соответствующих металлов по двум выше упомянутым способам. Изучена их электрокаталитическая активность в электрогидрировании ацетофенона (АФ) как модельного соединения.

Следует отметить, что получение N-допированных углеродных материалов на основе МФ-полимера, как источника углерода с большим содержанием азота, и металл-углеродных композитов и их применение описаны в ряде работ [16–22]. Например, в работе [16] изучен процесс превращения МФ-полимера в N-углерод в виде сферических микросфер с помощью его пиролиза при 400–1000°C в атмосфере аргона. N-допированный пористый углерод был получен также карбонизацией МФ-полимера, сшитого фитиновой кислотой [17], или с добавлением резорцинола и триблок-сополимера (Pluronic F 127) [18], или наногрфита [19] и др. Целью этих исследований было получение новых материалов, обладающих химической и термической стойкостью, высокой сорбционной емкостью, электропроводностью, или являющихся эффективными электрокатализаторами в реакции восстановления кислорода, или проявляющих другие практически важные свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза исходного *меламинаформальдегидного полимера* была использована методика, разработанная нами для получения полимер-металлических композитов на его основе [23]:

К меламину (0.1 моль или 12.6 г) приливают 32.0 мл (0.4 моль) 34%-ного раствора формалина и 1.0 мл 10%-ного раствора NaOH (до pH 10). Смесь перемешивают при 80°C в течение 20 мин. Образуется прозрачный раствор. Затем приливают 20 мл 4%-ного водного раствора щавелевой кислоты. Перемешивают 15 мин, и постепенно выпадает плотный белый осадок. Осадок фильтруют, промывают дистиллированной водой, сушат при 80°C до постоянной массы и измельчают. Кислоту в ходе синтеза МФП добавляют с целью отверждения и получения химически стойкого полимера, в котором триазиновые фрагменты связаны между собой, главным образом, через метиленовые мостики.

Металл-углеродные композиты были получены сначала вторым из вышеупомянутых способов. Методика 1 – введение соли металла *in situ* поликонденсации меламина с формальдегидом. При этом, после взаимодействия меламина с формальдегидом в образовавшийся прозрачный раствор добавляют по каплям 20 мл водного раствора соли металла (Cu(NO₃)₂·3H₂O, Ni(NO₃)₂·6H₂O, Co(NO₃)₂·3H₂O) с содержанием металла 3.6 г. Перемешивают смесь 20 мин. Добавляют 5.5 г щавелевой кислоты (H₂C₂O₄·2H₂O), растворенной в 30 мл дистиллированной воды и перемешивают 15 мин при 80°C. Выпадает осадок, который фильтруют и промывают дистиллированной водой комнатной температуры. Осадок высушивают при 80°C, тщательно измельчают. Затем металлсодержащий МФП-композит делят на 3 равные части и в корундовых тиглях с закрытой крышкой выдерживают в электропечи (Накал, Россия) при 500, 700 и 900°C в течение 2 ч.

В синтезах металл-углеродных композитов количество щавелевой кислоты было увеличено в соответствии с уравнениями реакций с целью осаждения всего количества введенного металла в виде его оксалата (MC₂O₄) и образования композитов МФП + MC₂O₄ с последующей термической обработкой (ТО).

Затем был реализован первый из вышеописанных способов получения металл-углеродных композитов. Методика 2 – проведение химического восстановления катионов металлов из их солей в присутствии МФ-полимера, карбонизированного при 500°C (МФ-сажи). Для этого в 100 мл водно-этанольного раствора (соотношение H₂O/спирт равно 1 : 1 по объему) вводят МФ-сажу массой 2.0, 1.0 или 4.0 г и тщательно перемешивают в течение 1 ч. Затем добавляют соль ме-

талла (были использованы нитраты металлов) с содержанием металла 2.0 г. Продолжают перемешивание с постепенным поднятием температуры до определенных значений, рекомендуемых для восстановления катионов металлов гидразингидратом: 60°C (Cu^{2+}), 90°C (Ni^{2+}), 90°C (Co^{2+}) [24]. Затем при постоянном перемешивании по каплям добавляют щелочной раствор гидразингидрата (37 мл 64%-ного $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и 20 мл 12%-ного водного раствора NaOH). После завершения восстановления реакцию смесь фильтруют, промывают дистиллированной водой и этиловым спиртом, нагретыми до 40°C, сушат при 80°C и давлении 0.06 МПа.

Для определения влияния полимерного стабилизатора на формирующиеся ультрадисперсные частицы металлов по этой же методике были получены МФС + М композиты с добавлением в реакцию среду поливинилового спирта (ПВС). Кроме того, с целью уменьшения размера частиц сажи, полученной карбонизацией МФ-полимера при 500°C, была проведена их предварительная ультразвуковая обработка (УЗО) в течение 30 мин, затем были также получены композиты МФС + М + УЗО.

Все синтезированные металл-углеродные композиты были изучены на проявление электрокаталитической активности в электрогидрировании ацетофенона. Условия проведения экспериментов аналогичны описанным в работе [25], в которой представлены результаты исследований электрокаталитических свойств полианилин-медных композитов. Так, эксперименты были выполнены в диафрагменной ячейке в спиртово-водно-щелочном растворе при силе тока 1.5 А и температуре 30°C. Катод – медная пластина (площадью 0.05 дм²), прилегающая ко дну электролизера, на которую наносили порошки металл-углеродных композитов (без закрепления) массой 1 г. Под катодом с внешней стороны электролизера помещался магнит (магнитная индукция создаваемого магнитного поля ~0.05 Тл). Анодом служила платиновая сетка. Начальная концентрация АФ составляла 0.198 моль/л. Нанесенные на катод композиты сначала насыщались водородом. В ходе насыщения водородом осуществлялось электрохимическое восстановление катионов металлов, содержащихся в композитах, которые способны к электрохимическому восстановлению в заданных условиях. Насыщение водородом композита осуществлялось до установления соотношения выделяющихся газов $V(\text{H}_2) : V(\text{O}_2) = 2 : 1$. Затем в катодит вносилось органическое вещество, и происходило (или нет) его электрокаталитическое гидрирование на частицах металлов, восстановленных в ходе карбонизации композитов (по методике 1) или в результате химического (по методике 2) или элект-

рохимического восстановления их катионов. Продукты гидрирования экстрагировали из католита хлороформом, полученную вытяжку анализировали с помощью хроматографа “Кристаллюкс-4000М” (Мета-хром, Россия).

Фазовые составы синтезированных металл-углеродных композитов после ТО и после электрохимических экспериментов определяли на дифрактометрах ДРОН-2 (Буревестник, Россия) и D8 ADVANCE ECO (Bruker, Германия) с использованием CuK_α -излучения в диапазоне углов (2θ) 15°–90°. Их морфологические особенности были изучены с помощью растрового сканирующего электронного микроскопа TESCAN MIRA 3 LMU (TESCAN, Чехия), элементный анализ некоторых образцов был проведен методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) с помощью прибора X-Act – 10 mm2 SDD Detector (Oxford Instruments Inc.). Термогравиметрические исследования (ТГА) проводили на дериватографе Q-1500D (МОМ, Венгрия). Удельную площадь поверхности полимерных образцов определяли методом БЭТ (Брунауэра, Эммета и Теллера) по изотермам адсорбции–десорбции азота на приборе Sorbi MS (МЕТА, Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно ТГА-исследованиям (рис. 1а), проведенным в кислородной атмосфере, наибольшие потери массы МФ-полимера происходят в области температур 300–380°C, затем потери замедляются и к 500°C достигают почти 65%. Из полимера удаляются формальдегид, метанол, аминогруппы; триазиновые кольца соединяются между собой, и образуются продукты конденсации меламина (мелем, мелам и др.) [14].

Удельная площадь поверхности образца МФП (500°C) (рис. 1в) составляет 13.2 ± 0.8 м²/г, при ультразвуковой обработке (при частоте 22 кГц в течение 60 мин) она незначительно увеличивается: 23.5 ± 0.6 м²/г. Исходный МФ-полимер, синтезированный по описанной выше методике, имеет довольно плотное и, в то же время, пористое строение (рис. 1б).

Согласно рентгенофазовым анализам (РФА), составы композитов МФП + $\text{M}(\text{NO}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Cu}^{2+}$, Ni^{2+} , Co^{2+}), синтезированных методом *in situ* (по методике 1) и после синтезов содержащих оксалаты металлов, после ТО имеют некоторые отличия, определяемые температурой ТО. Фазовые составы медьсодержащих композитов МФП + $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, выдержанные при 400 и 500°C, представлены кристаллическими фазами оксидов меди (I, II) и углеродной сажей, количество которой с повышением температуры ТО уменьшается (рис. 2, 1а–3а). При термолитизе этого композита при 700°C, во-первых, появляются кристалличе-

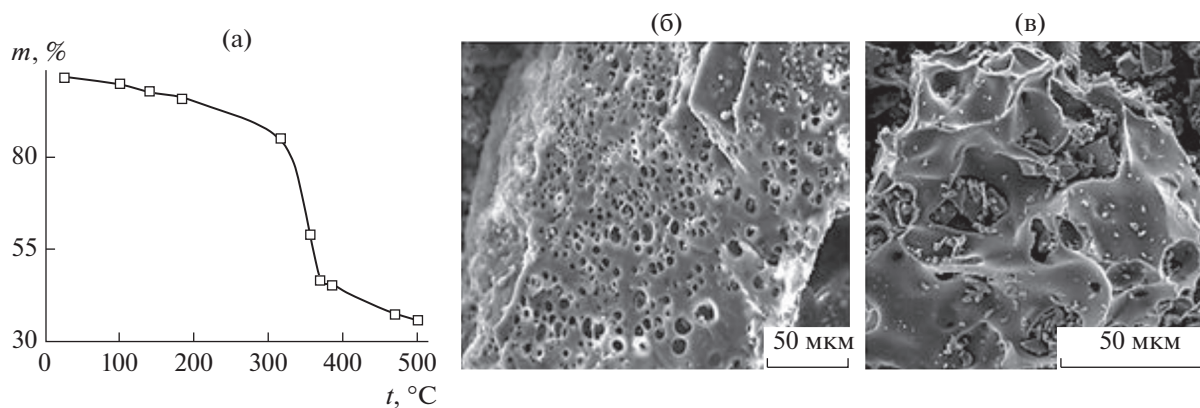


Рис. 1. ТГА-кривая МФ-полимера (а) и его микроснимки без ТО (б) и обработанного при 500°C (в).

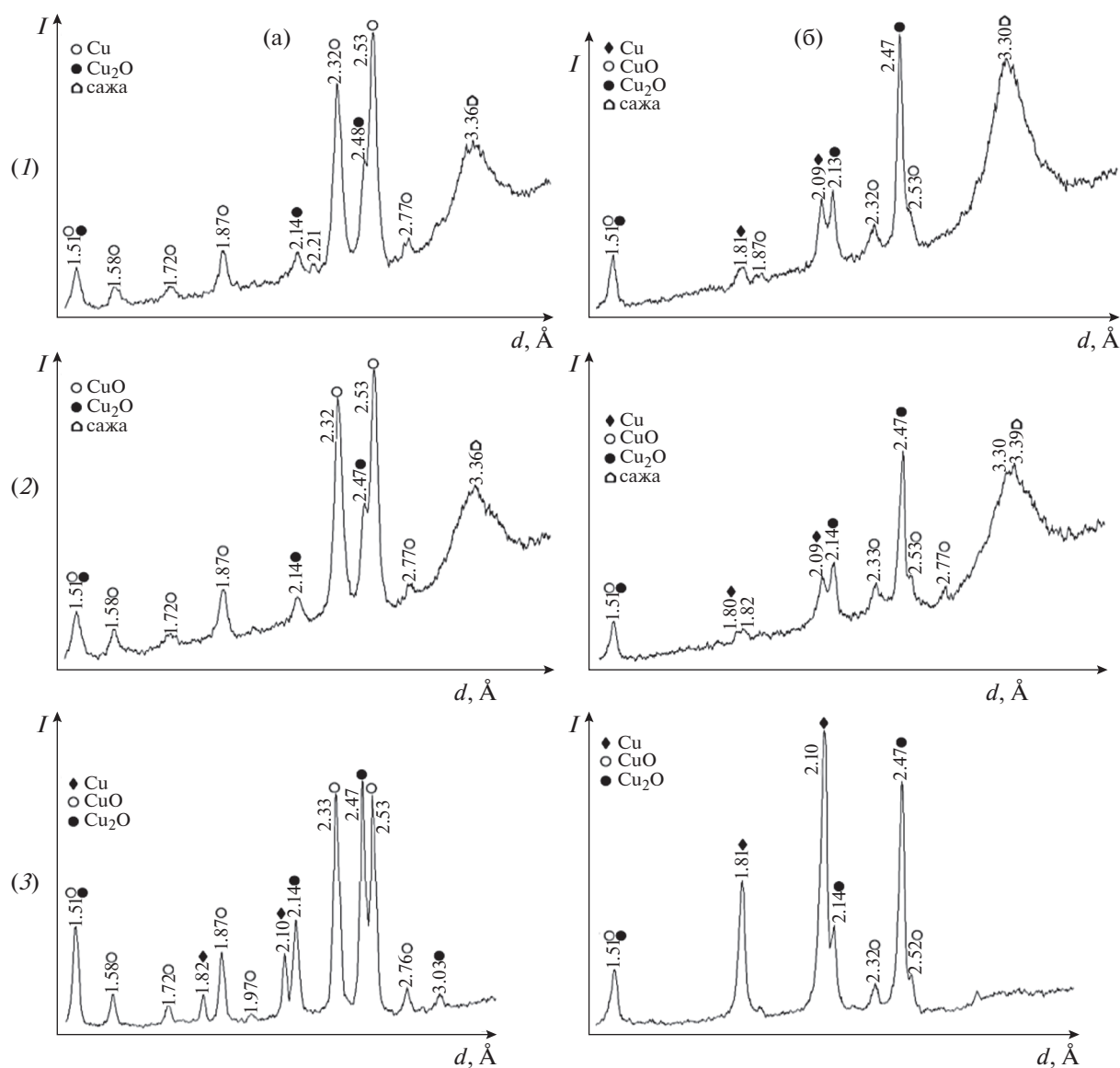


Рис. 2. Рентгенограммы композита МФП + $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, термически обработанного при 400 (1), 500 (2) и 700°C (3), до (а) и после (б) электрогидрирования АФ.

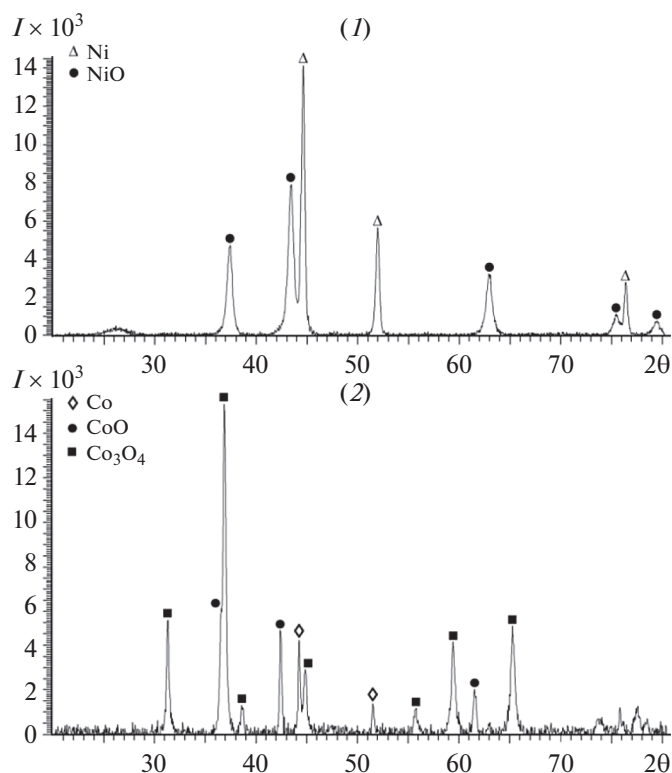


Рис. 3. Рентгенограммы композитов МФП + Ni(NO₃)₂ (700°C) (1) и МФП + Co(NO₃)₂ (700°C) (2) после ТО.

ские фазы меди, восстановленной продуктами распада МФ-полимера, во-вторых, увеличивается содержание оксида Cu₂O (рис. 2, 3а).

В этих же композитах после насыщения водородом в электрохимической ячейке и электрогидрирования АФ (рис. 2б) снижается содержание CuO, повышается количество Cu₂O и появляются кристаллические фазы меди, как результат электрохимического восстановления из ее оксидов. В составе МФП-композита, обработанного при 700°C, заметно возрастает содержание восстановленной меди и снижается количество оксида CuO (рис. 2, 3б).

Термическая обработка композитов МФП + Ni(NO₃)₂ и МФП + Co(NO₃)₂ при 400 и 500°C сопровождается образованием оксидов металлов (NiO, Co₃O₄); при 700°C в составе этих композитов помимо оксидов появляются кристаллические фазы восстановленных металлов (рис. 3), образующихся под действием продуктов распада полимера.

Практически такой же фазовый состав Ni-содержащего композита сохраняется после электрохимических экспериментов, в составе Co-содержащего композита появляются кристаллические фазы гидроксида кобальта (β-Co(OH)₂) при снижении содержания его оксидов.

Микроснимки композита МФП + Cu(NO₃)₂ (500°C) (а) после ТО (рис. 4а) показывают, что медно-оксидные образования имеются как на поверхности частиц МФП-сажи, так и в приповерхностном слое. Кроме того, имеются отдельные агломераты из округлых частиц, образованных мелкими чешуйками из CuO или Cu₂O. Результаты ЭДС-анализов для этого композита подтвердили высокое содержание азота и углерода в нем (рис. 4а), при этом на многослойной карте исследованного участка было видно, что вся его поверхность покрыта слоем углерода. Морфологическое строение композита МФП + Ni(NO₃)₂ (500°C) (рис. 4б) подобно строению Cu-содержащего композита — часть формирующихся кристаллитов оксида никеля NiO расположена в матрице карбонизированного полимера, имеются также отдельные агломераты из частиц NiO или никеля, покрытых его оксидом.

Композиты МФП + M(NO₃)₂, синтезированные по методике 1, были проверены на проявление электрокаталитической активности в процессе электрогидрирования ацетофенона (C₆H₅—CO—CH₃). Полученные результаты собраны в табл. 1, в которой приведены такие характеристики исследуемых процессов, как объем поглощенного водорода (V_{H₂}) при насыщении им композитов, продолжительность насыщения во-

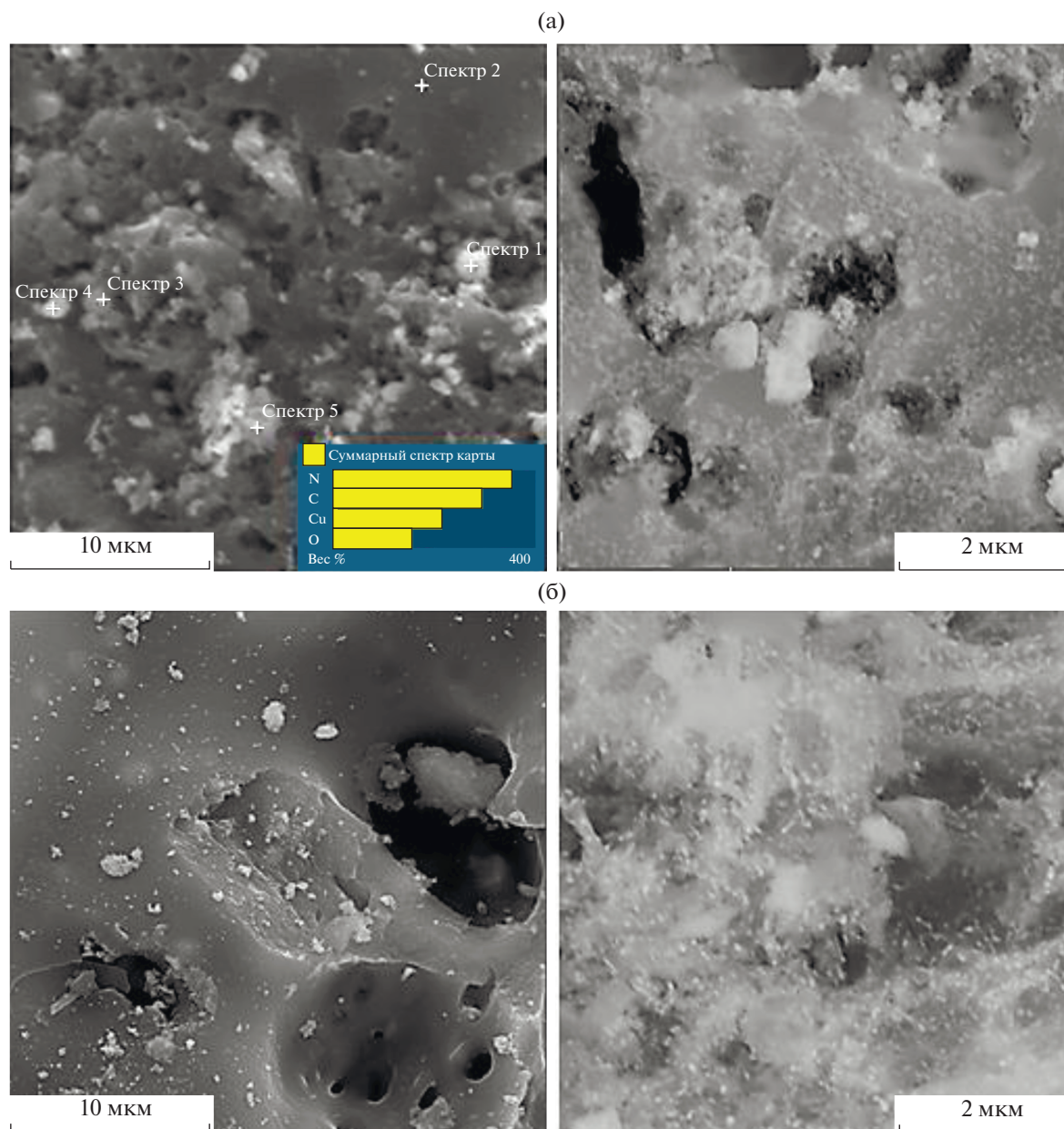


Рис. 4. Микроснимки композитов МФП + $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (а) и МФП + $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (б) после ТО при 500°C .

дородом (τ), средняя скорость гидрирования (W) за период прохождения процесса $\alpha = 25\%$ и степень превращения АФ, или его конверсия (α). Для сравнения приведены также данные по электрохимическому восстановлению АФ на Cu -катоде в условиях, указанных в Экспериментальной части. Согласно этим данным, электрогидрирование АФ осуществляется с малой степенью превращения и с образованием, в основном, димерных продуктов – пинаконов (ПК). Здесь же приведены результаты хроматографических анализов.

Выполненными экспериментами установлено отсутствие электрокаталитической активности у

всех трех Ni -содержащих и двух Co -содержащих композитов МФП, что подтверждает ранее сделанные выводы о неспособности катионов никеля к электрохимическому восстановлению в аналогичных условиях [26]. К тому же, в полученных по этой методике МФП-композитах поверхность сформированных при ТО частиц восстановленных металлов частично закрыта продуктами карбонизации полимера, или оксидами этих металлов. Насыщение водородом композитов МФП + $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ сопровождается электрохимическим восстановлением катионов меди из ее оксидов (что следует из значений V_{H_2} в табл. 1) и образова-

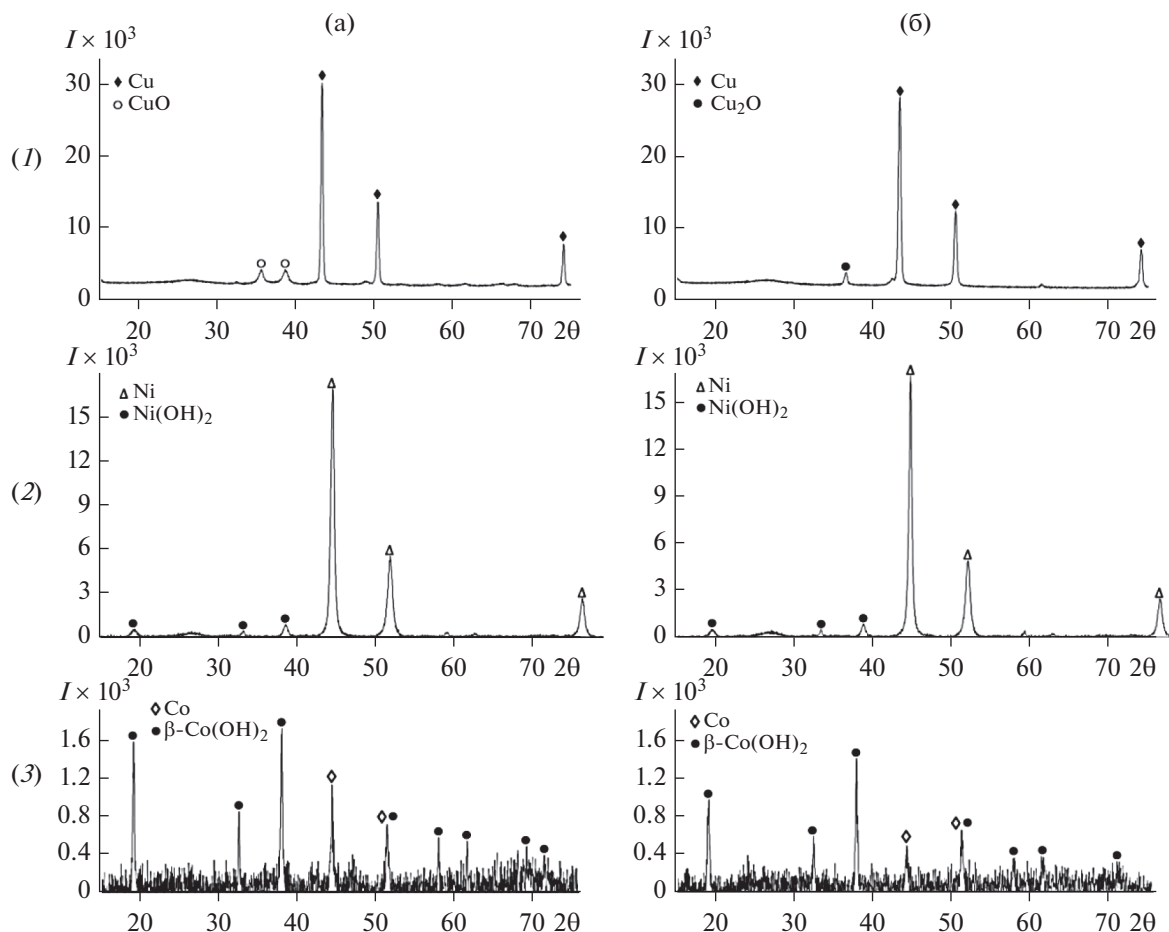


Рис. 5. Рентгенограммы композитов МФС(1) + М(1) (М = Cu (1), Ni (2), Co (3)) после синтезов (а) и после электрогидрирования АФ (б).

нием меди в нуль-валентном состоянии (рис. 2). Образец с ТО при 700°C, в котором восстановление катионов меди прошло более полно, проявил более высокую активность. В продуктах гидрирования снизилось содержание пинаконов и повысились выходы метилфенилкарбинола (МФК). Однако лучшие характеристики исследуемого процесса получены при применении композита МФП + Co(NO₃)₂ (700°C): скорость гидрирования повысилась до 5.2 мл H₂/мин, конверсия АФ достигла максимального значения, что обусловлено присутствием частиц термически восстановленного кобальта в этом композите с доступной каталитической поверхностью.

Согласно РФ-анализам композитов МФС + М, полученных по методике 2, в их составах имеются кристаллические фазы химически восстановленных металлов, небольшие примеси оксида меди (CuO), гидроксида никеля (Ni(OH)₂) и существенно с большим содержанием гидроксида кобальта (β-Co(OH)₂) (рис. 5, 1а–3а). Средние размеры частиц для основной фазы (111) металлов,

вычисленные по формуле Шеррера с помощью программного обеспечения дифрактометра D8 ADVANCE ECO, составляют ~30 нм для Cu, 18 нм для Ni и 44 нм для Co. Следует отметить, что кристаллические фазы восстановленного в заданных условиях кобальта соответствуют кристаллической модификации β-Co с кубической гранецентрированной решеткой (fcc-Co), которая является менее стабильной, чем α-модификация с гексагональной плотноупакованной решеткой (hcp-Co) [27].

Микроскопические исследования синтезированных композитов МФС(1) + М(1) показали, что на поверхности довольно крупных частиц МФ-сажи расположены агломерированные металлосодержащие частицы, образующие кристаллы различной формы. Так, в медьсодержащем композите присутствуют кристаллоподобные образования без определенной формы, а также можно разглядеть тонкие медные пластинки, концентрирующиеся в клубки для формирования, по-видимому, более крупных кристаллических структур (рис. 6а). На микроснимках компо-

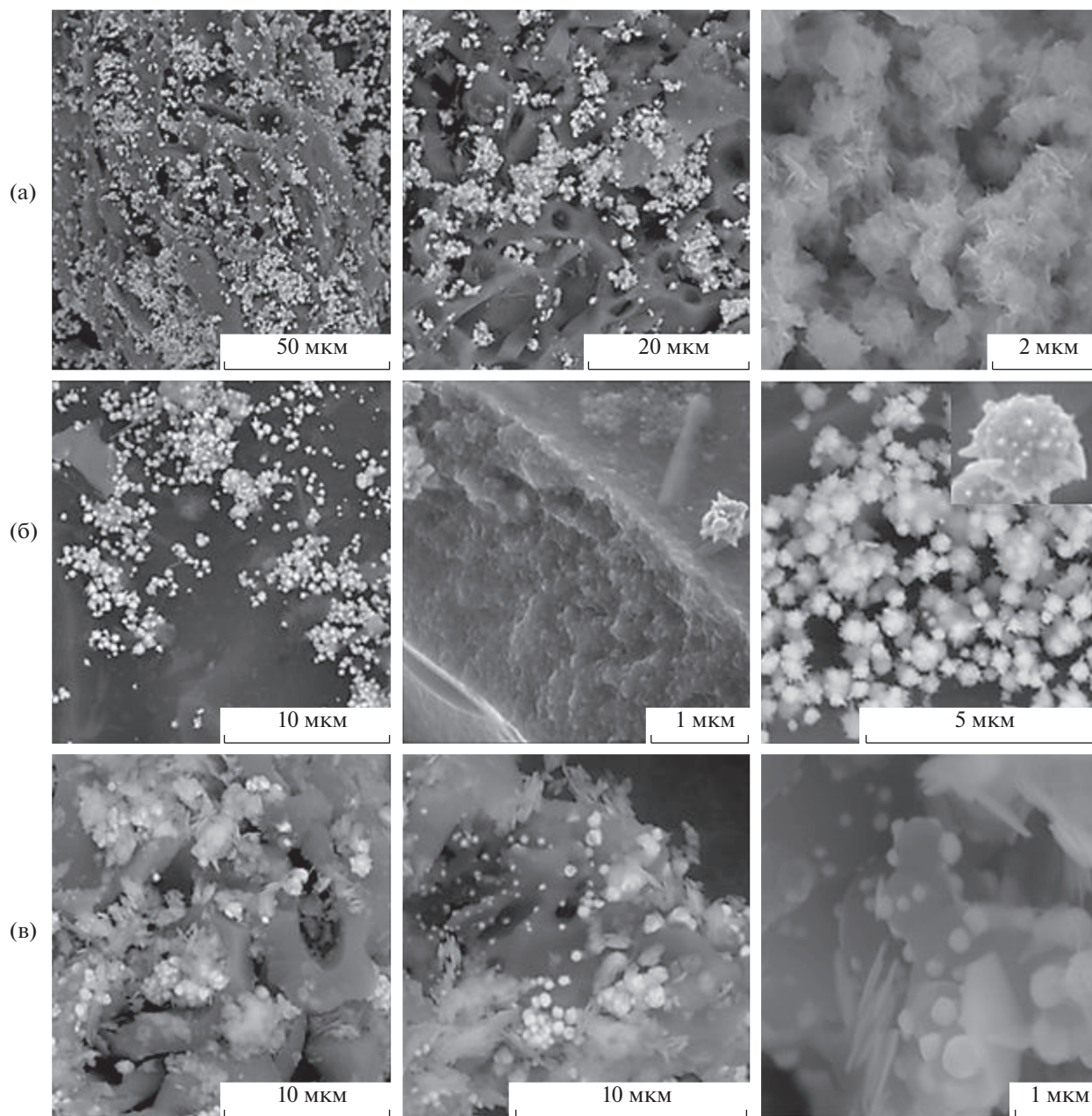


Рис. 6. Микроснимки композитов МФС(1) + М(1) (М = Cu (а), Ni (б), Co (в)).

зита МФС + Ni (рис. 6б) хорошо видны скопления округлых образований с острыми выступами, состоящих из отдельных зерен и остроконечных пластинок никеля. Размеры таких колючих клубков составляют ~100–600 нм. На поверхности частиц МФ-сажи присутствуют также плотно прилегающие к ней металлические полусферы диаметром 200–500 нм. На втором микроснимке хорошо просматривается структура МФ-сажи, образующейся из МФ-полимера в ходе ТО при 500°C.

Подобные полусферы образуются также на частицах сажи в Со-содержащем композите (рис. 6в). ЭДС-анализы на участке такой полусферы показали наличие следующих химических элементов (по убыванию их содержания): Со, С, О, N и в незначительном количестве Na. На первых двух микроснимках этого композита (рис. 6в), выполненных с применением детектора отраженных электронов (backscattered electrons, BSE), наиболее светлые участки – это частицы кобальта. Можно предположить, что полусферы на поверхности сажи – это также частицы кобаль-

Таблица 1. Результаты электрокаталитического гидрирования ацетофенона на композитах МФП + М(NO₃)₂, полученных методом *in situ*

| МФП-композиты | Электрохимическое восстановление | | Электрокаталитическое гидрирование АФ | | Состав продуктов, % | | |
|---|----------------------------------|----------------|--|--------------|---------------------|------|------|
| | τ , мин | V_{H_2} , мл | W , мл H ₂ /мин ($\alpha = 0.25$) | α , % | МФК | АФ | ПК |
| Сu-катод | 0 | 0.0 | 2.0 | 28.1 | 4.4 | 49.9 | 45.7 |
| МФП + Cu(NO ₃) ₂ (400°C) | 20 | 51.8 | 2.3 | 43.2 | 42.1 | 50.2 | 6.8 |
| МФП + Cu(NO ₃) ₂ (500°C) | 20 | 42.8 | 1.9 | 41.9 | 43.0 | 29.9 | 24.6 |
| МФП + Cu(NO ₃) ₂ (700°C) | 20 | 142.4 | 4.6 | 54.1 | 61.6 | 32.9 | 4.8 |
| МФП + Ni(NO ₃) ₂ | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | – | – | – |
| МФП + Co(NO ₃) ₂ (700°C) | 30 | 12.5 | 5.2 | 100.0 | 97.5 | 2.5 | – |

та, вырастающие в месте локализации N- атомов в структуре сажи. В этом же композите присутствуют пластинчатые кристаллиты с неровными краями, принадлежащие, по-видимому, гидроксиду кобальта (β -Co(OH)₂), кристаллические фазы которого были также обнаружены РФ-анализами (рис. 5, 3).

Металлоуглеродные композиты МФС + М, полученные в результате восстановления катионов металлов в присутствии частиц сажи, образующейся в ходе ТО МФ-полимера при 500°C (методика 2), также были изучены на проявление электрокаталитической активности в электрогидрировании АФ. Результаты представлены в табл. 2.

Из данных табл. 2 следует, что поглощение водорода при нанесении порошковых МФС-композитов на Сu-катод осуществляется почти всеми медьсодержащими композитами, что указывает на прохождение дополнительного восстановления катионов меди в электрохимической ячейке. Небольшие объемы водорода поглощаются также Со-содержащими композитами, но, как следует из рентгенограммы этого композита (рис. 5, 3в), повышение содержания восстановленного кобальта после электрохимических экспериментов не наблюдается. По-видимому, этот водород расходуется на побочные процессы, осуществляемые с этим композитом в щелочной среде. Дополнительного электрохимического восстановления катионов никеля также не происходит. Более того, добавление ПВС-стабилизатора в ходе синтезов снижает его активность, а при увеличении содержания МФ-сажи в композите МФС(2) + Ni(1) он становится каталитически неактивным. Можно предположить, что продукты

карбонизации МФ-полимера при 500°C, в структуре которых имеются С=N-связи, довольно сильно взаимодействуют с никелем и его оксидом, и при повышении их содержания они закрывают поверхность никеля.

Согласно данным табл. 2, все полученные МФС-композиты проявили электрокаталитическую активность в исследуемом процессе. Наиболее интенсивно электрогидрирование АФ проходит в присутствии композитов МФС + Сu. На примере этих же композитов установлено, что увеличение содержания МФ-сажи в них приводит к некоторому снижению скорости гидрирования АФ и почти не влияет на степень превращения АФ с образованием МФК. Электрокаталитическое гидрирование АФ на Ni- и Со-содержащих МФС-композитах осуществляется медленнее и с значительно меньшей степенью превращения АФ, чем на Сu-содержащих композитах. Однако, по хроматографическим данным (табл. 2), выходы МФК остаются высокими при практически полном отсутствии побочных димерных продуктов. Предварительная ультразвуковая обработка МФ-сажи оказала благоприятное влияние только в электрогидрировании АФ с применением МФС-композита с кобальтом и его гидроксидом.

Сравнение медь- и никельсодержащих N-углеродных композитов по их электрокаталитической активности в исследуемом процессе с частицами этих металлов, синтезированных в одних и тех же условиях и без углеродного носителя, является неоднозначным. Композиты МФС + Сu демонстрируют лучшую активность, чем частицы Сu, несмотря на меньшее содержание меди в 1 г композитов, наносимых на катод (табл. 1). Композиты МФС + Ni заметно менее активны, чем

Таблица 2. Результаты электрокаталитического гидрирования ацетофенона на композитах МФС(500°C) + М (М = Cu, Ni, Co)

| МФС-композиции | Содержание М в 1 г композита, г | Электрохимическое восстановление | | Электрокаталитическое гидрирование АФ | | Состав продуктов, % | | |
|----------------------|---------------------------------|----------------------------------|----------------|---|--------------|---------------------|------|------|
| | | τ , мин | V_{H_2} , мл | W , мл H_2 /мин ($\alpha = 0.25$) | α , % | МФК | АФ | ПК |
| Cu-кагод | — | 0 | 0.0 | 2.0 | 28.1 | 4.4 | 49.9 | 45.7 |
| Cu | 1.000 | 10 | 13.3 | 7.6 | 95.9 | 94.5 | 2.4 | 3.1 |
| МФС(1) + Cu(1) | 0.506 | 20 | 43.2 | 8.2 | 95.0 | 96.7 | 0.8 | 2.2 |
| МФС(1) + Cu(1) + УЗО | 0.494 | 10 | 3.1 | 7.9 | 96.4 | 96.1 | 1.7 | 2.2 |
| МФС(1) + Cu(1) + ПВС | 0.529 | 10 | 12.6 | 6.6 | 97.8 | 97.0 | 0.7 | 2.3 |
| МФС(2) + Cu(1) | 0.314 | 20 | 40.5 | 8.0 | 98.2 | 95.1 | 4.4 | 0.5 |
| МФС(3) + Cu(1) | 0.233 | 20 | 42.3 | 7.8 | 97.3 | 96.6 | 1.2 | 0.7 |
| МФС(1) + Cu(2) | 0.678 | 10 | 25.6 | 7.4 | 98.1 | 98.0 | 2.0 | — |
| Ni | 1.000 | 0 | 0.0 | 5.7 | 95.9 | 98.3 | 1.7 | — |
| МФС(1) + Ni(1) | 0.508 | 0 | 0.0 | 4.5 | 94.6 | 96.8 | 3.2 | — |
| МФС(1) + Ni(1) + УЗО | 0.480 | 0 | 0.0 | 3.5 | 84.2 | 92.1 | 7.4 | 0.5 |
| МФС(1) + Ni(1) + ПВС | 0.474 | 0 | 0.0 | 2.8 | 84.9 | 94.3 | 5.7 | — |
| МФС(2) + Ni(1) | 0.341 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | — | — | — |
| МФС(1) + Co(1) | 0.446 | 30 | 12.7 | 3.9 | 80.1 | 85.8 | 13.4 | 0.8 |
| МФС(1) + Co(1) + УЗО | 0.457 | 20 | 21.8 | 4.8 | 85.7 | 92.4 | 7.6 | — |
| МФС(1) + Co(1) + ПВС | 0.388 | 0 | 0.0 | 2.3 | 87.3 | 90.0 | 10.0 | — |
| МФС(2) + Co(1) | 0.309 | 10 | 4.2 | 2.6 | 75.7 | 78.8 | 20.3 | 0.9 |

частицы Ni. Другими словами, электрокаталитическая активность металл-углеродных композитов в заданных условиях электрогидрирования АФ определяется как способом их получения, так и природой металла, его взаимодействием с углеродным носителем и его способностью к электрохимическому восстановлению.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, выполненными исследованиями установлена более высокая электрокаталитическая активность Cu-углеродных и наличие такой активности у Ni-углеродных допированных азотом композитов, приготовленных методом химического восстановления катионов металлов в присутствии МФ-сажи (по методике 2), чем у M/C–N-композитов этих металлов, полученных методом *in situ* (по методике 1). Электрокаталитическая активность Co-углеродного композита (с термической обработкой при 700°C), наоборот, немного выше, чем у полученных методом *in situ*. Показано, что композиты Cu/C–N проявляют лучшую активность в электрогидрировании АФ, чем Ni/C–N- и Co/C–N-композиты, благодаря способности катионов меди к электрохимическому восстановлению в заданных условиях. Сделано предположение о более сильном взаимодействии никеля и его оксида, а также кобальта и его оксидов с продуктами карбонизации меламинаформальдегидного полимера, что также влияет на электрокаталитические свойства формирующихся Ni/C–N- и Co/C–N-композитов. В целом, проведенными исследованиями показана возможность применения металл/N-допированных углеродных композитов, полученных на основе карбонизированного МФ-полимера, в качестве электрокатализаторов в электрогидрировании органических соединений. Их эффективность определяется методикой приготовления, природой и свойствами вводимого металла.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования выполнены при финансовой поддержке Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (проект № AP08855930).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mabena, L.F., Ray, S.S., Mhlanga, S.D., and Coville, N.J., Nitrogen-doped carbon nanotubes as a metal catalyst support, *Appl. Nanosci.*, 2011, vol. 1, p. 67.

2. He, L., Weniger, F., Neumann, H., and Beller, M., Synthesis, characterization, and application of metal nanoparticles supported on nitrogen-doped carbon: catalysis beyond electrochemistry, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, vol. 55, p. 2.
3. Rangraz, Ya., Heravi, V.V., and Elhampour, A., Recent advances on heteroatom-doped porous carbon/metal materials: fascinating heterogeneous catalysts for organic transformations, *Chem. Rec.*, 2021, vol. 21, p. 1.
4. Thakur, A.K., Kurtyka, K., Majumder, M., Yang, X., Ta, H.Q., Bachmatiuk, A., Liu, L., Tizebicka, B., and Rummeli, M.H., Recent advances in boron- and nitrogen-doped carbon-based materials and their various applications, *Adv. Mater. Interfaces*, 2022, article number: 2101964, 27 p.
5. Shen, W.Z. and Fan, W.B., Nitrogen-containing porous carbons: synthesis and application, *J. Mater. Chem. A*, 2013, vol. 1, p. 999.
6. Majeed, S., Zhao, J., Zhang, L., Anjum, S., Liu, Zh., and Xu, G., Synthesis and electrochemical applications of nitrogen-doped carbon nanomaterials, *Nanotechnol. Rev.*, 2013, vol. 2, p. 615.
7. Wei, Q., Tong, X., Zhang, G., Qiao, J., Gong, Q., and Sun, Sh., Nitrogen-doped carbon nanotube and graphene materials for oxygen reduction reactions, *Catalysts*, 2015, vol. 5, p. 1574.
8. Tachibana, N., Yukawa, Y., Morikawa, K., Kawaguchi, M., and Shimano, K., Pt nanoparticles supported on nitrogen-doped porous carbon as efficient oxygen reduction catalysts synthesized via a simple alcohol reduction method, *SN Appl. Sci.*, 2021, vol. 3, p. 338.
9. Zhu, Q.-L. and Xu, Q., Immobilization of ultrafine metal nanoparticles to high-surface-area materials and their catalytic applications, *Chem.*, 2016, vol. 1, p. 220.
10. Wu, G., Santandreu, A., Kellogg, W., Gupta, Sh., Ogoke, O., Zhang, H., Wang, H.-L., and Dai, L., Carbon nanocomposite catalysts for oxygen reduction and evolution reaction: From nitrogen doping to transition-metal addition, *Nano Energy*, 2016, vol. 29, p. 83.
11. Sundaram, R.M., Sekiguchi, A., Sekiya, M., Yamada, T., and Hata, K., Copper/carbon nanotube composites: research trends and outlook, *R. Soc. open sci.*, 2018, vol. 5, article number: 180814.
12. Кожитов, Л.В., Козлов, В.В., Костиков, А.В., Попкова, А.В. Новые металлоуглеродные нанокompозиты и углеродный нанокристаллический материал с перспективными свойствами для развития электроники. *Материалы электрон. техники*. 2012. № 3. С. 59. [Kozhitov, L.V., Kozlov, V.V., Kostikov, A.V., and Popkova, A.V., New metal-carbon nanocomposites and carbon nanocrystalline material with promising properties for the development of electronics, *Materialy elektronnoy tekhniki* (in Russian), 2012, no. 3, p. 59.]
13. Муратов, Д.Г., Якушко, Е.В., Кожитов, Л.В., Попкова, А.В., Пушкарев, М.А. Формирование нанокompозитов Ni/C на основе полиакрилонитрила под действием ИК-излучения. *Материалы электрон. техники*. 2013. № 1. С. 61. [Muratov, D.G., Yakushko, E.V., Kozhitov, L.V., Popkova, A.V., and Pushkarev, M.A., Formation of Ni/C nanocomposites based on polyacrylonitrile under the influence of IR ra-

- diation, *Materialy elektronnoy tekhniki* (in Russian), 2013, no. 1, p. 61.]
14. Daems, N., Wouters, J., Van Goethem, C., Baert, K., Poleunis, C., Declorte, A., Hubin, A., Vankelecom, I.F.J., and Pescarmona, P.P., Selective reduction of nitrobenzene to aniline over electrocatalysts based on nitrogen-doped carbons containing non-noble metals, *Appl. Catalysis B: Environmental*, 2018, vol. 226, p. 509.
 15. Wu, G., More, K.L., Johnston, Ch.M., and Zelenay, P., High-performance electrocatalysts for oxygen reduction derived from polyaniline, iron and cobalt, *Science*, 2011, vol. 332, p. 443.
 16. Friedel, B. and Weber, S.G., Preparation of monodisperse, submicrometer carbon spheres by pyrolysis of melamine-formaldehyde resin, *Small*, 2006, vol. 2, p. 859.
 17. Xiong, W., Kang, J.H., and Jung, Y., Preparation of nitrogen-doped porous carbon from melamine-formaldehyde resins crosslinked by phytic acid, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2018, vol. 13, p. 852.
 18. Yu, J., Guo, M., Muhammad, F., Wang, A., Yu, G., Ma, H., and Zhu, G., Simple fabrication of an ordered nitrogen-doped mesoporous carbon with resorcinol-melamine-formaldehyde resin, *Microporous and Mesoporous Mater.*, 2014, vol. 190, p. 117.
 19. Pretschuh, C., Schwarzinger, C., Abdala, A.A., and Vukusic, S., Characterization of conductive nanographite melamine composites, *Open J. Composite Mater.*, 2014, vol. 4, p. 61.
 20. Tiwari, D., Goel, Ch., Bhunia, H., and Bajpai, P., Melamine-formaldehyde derived porous carbons for adsorption of CO₂ capture, *J. Environmental Management*, 2017, vol. 197, p. 415.
 21. Zhong, H., Zhang, H., Liu, S., Deng, Ch., and Wang, M., Nitrogen-enriched carbon from melamine resins with superior oxygen reduction reaction activity, *ChemSusChem.*, 2013, vol. 6, p. 807.
 22. Balla, P.K., Kumar, B.V.N., Ganesan, K., Shaik, E.B., and Rao, K.R., Nano casting fabrication of porous N-doped carbon using melamine-formaldehyde resins, *AIP Conf. Proc.*, 2018, vol. 1992, article number: 040016.
 23. Visurkhanova, Ya.A., Ivanova, N.M., Tusupbekova, G.K., and Izbastanova, D.S., Synthesis and the characteristic melamine formaldehyde composites, *Adv. Mater. Res.*, 2014, vol. 1040, p. 393.
 24. Помогайло, А.Д., Розенберг, А.С., Уфлянд, И.Е. *Наночастицы металлов в полимерах*. М.: ХИМИЯ, 2000. 672 с. [Pomogailo, A.D., Rozenberg, A.D., and Uflyand, I.E., *Metal Nanoparticles in Polymers* (in Russian), М.: Khimiya, 2000. 672 p.]
 25. Иванова, Н.М., Соболева, Е.А., Висурханова, Я.А., Кириллос, И.В. Электрокаталитическая активность полианилин-медных композитов в электрогидрировании *n*-нитроанилина. *Электрохимия*. 2015. Т. 51. С. 197. [Ivanova, N.M., Soboleva, E.A., Visurkhanova, Ya.A., and Kirilyus, I.V., Electrocatalytic activity of polyaniline-copper composites in electrohydrogenation of *p*-nitroaniline, *Russ. J. Electrochem.*, 2015, vol. 51, p. 166.]
 26. Visurkhanova, Ya.A., Soboleva, E.A., Ivanova, N.M., and Muldakhmetov, Z.M., Thermal and electrochemical reduction of nickel(II) ferrite under the influence of polymer stabilizers, *Bull. Karaganda Univer. Chem. Series*, 2020, № 2(98), p. 42.
 27. Manjunatha, M., Srinivas Reddy, G., Mallikarjuniah, K.J., Ramakrishna, Damle, and Ramesh, K.P., Determination of phase composition of cobalt nanoparticles using ⁵⁹Co internal field nuclear magnetic resonance, *J. Supercond. Nov. Magn.*, 2019, vol. 32, p. 3201.