

УДК 620.3:546.26-162:621.352.6.

УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ГЕТЕРОАТОМАМИ, И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В КАЧЕСТВЕ НОСИТЕЛЕЙ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ В ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ С ТВЕРДЫМ ПОЛИМЕРНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ (ОБЗОР)

© 2022 г. А. С. Пушкарев^{a, b, c, *}, И. В. Пушкарева^{a, b}, М. В. Козлова^{a, b, **}, М. А. Соловьев^{a, b},
С. И. Бутрим^{a, b}, Цз. Гэ^d, В. Син^d, В. Н. Фатеев^a

^aНИИЦ “Курчатовский институт”, Москва, Россия

^bНациональный исследовательский университет “МЭИ”, Москва, Россия

^cМосковский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),
Долгопрудный, Россия

^dЧанчуньский институт прикладной химии, Академия наук Китая, Чанчунь, Китай

*e-mail: pushkarev_as@outlook.com

**e-mail: kozlova_mv@nrcki.ru

Поступила в редакцию 30.04.2021 г.

После доработки 23.11.2021 г.

Принята к публикации 01.02.2022 г.

Носители электрокаталитически активных наночастиц в значительной степени определяют активность и стабильность электрокатализаторов реакций окисления водорода и восстановления кислорода в мембранно-электродных блоках топливных элементов (ТЭ) с твердым полимерным электролитом (ТПЭ). В настоящее время главным образом в этом качестве применяются углеродные сажи, которые характеризуются целым рядом недостатков, включая недостаточно высокую стабильность в условиях работы топливных элементов. В этой связи на роль носителей предлагаются альтернативные углеродные наноматериалы, среди которых можно выделить графен и производные наноматериалы на его основе. Такие материалы характеризуются высокой удельной поверхностью, стабильностью, электропроводностью, а также предоставляют широкие возможности по управлению свойствами своей поверхности за счет ее функционализации. В настоящем обзоре обобщены последние достижения в области использования ближайших аналогов графена и производных углеродных наноматериалов на его основе, функционализированных различными элементами, как в качестве электрокатализаторов, так и в качестве носителей электрокаталитически активных наночастиц для ТЭ с ТПЭ (включая ТЭ с прямым окислением спиртов). Рассмотрены последние достижения в отношении активности и стабильности таких наноматериалов и электрокатализаторов на их основе в условиях протекания характерных электрохимических реакций (восстановления кислорода, окисления спиртов и др.), а также особенности их применения в составе мембранно-электродных блоков ТЭ с ТПЭ.

Ключевые слова: графен, топливный элемент, углеродный носитель, допирование, гетероатом, твердый полимерный электролит, протонообменная мембрана

DOI: 10.31857/S0424857022070118

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ

АС – активный слой

ВОГ – восстановленный оксид графена

МУ – мезопористый углерод

МУНТ – многослойные углеродные нанотрубки

МЭБ – мембранно-электродный блок

ОГ – оксид графена

РВК – реакция восстановления кислорода

РОМ – реакция окисления метанола

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

СВЭ – стандартный водородный электрод

ТПЭ – твердый полимерный электролит

ТФП – теория функционала плотности

ТФФ – трифенилфосфин

ТЭ – топливный элемент

УНВ – углеродные нановолокна

УНМ – углеродные наноматериалы

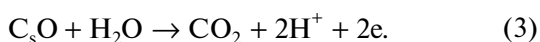
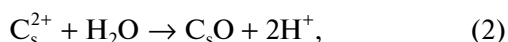
УНТ – углеродные нанотрубки

УСТ – ускоренное стресс-тестирование
ЭАП – электрохимически активная поверхность

1. ВВЕДЕНИЕ

Постоянно возрастающая потребность в энергии является важнейшим вызовом, стоящим перед человечеством. Запасы ископаемых видов топлива ограничены, а доля возобновляемых источников энергии в энергобалансе все еще невелика. На этом фоне энергоустановки на основе топливных элементов (ТЭ) с твердым полимерным электролитом (ТПЭ) являются одними из наиболее многообещающих благодаря низкой рабочей температуре, способности к быстрому запуску и остановке, высокой удельной мощности и экологичности. Высокая удельная мощность ТЭ с ТПЭ определяется высокой скоростью протекания реакций восстановления кислорода (РВК) и окисления водорода на поверхности электрокатализаторов на основе Pt и углеродного носителя [1].

Кислая среда и поляризация катода приводят к коррозии электрокатализатора РВК, включая окисление углеродного носителя (традиционно – углеродной сажи с турбостратной структурой, отличающейся высокой степенью аморфизации своей поверхности). Коррозия углеродного носителя может иметь химическую или электрохимическую природу. Предполагается, что окисление углерода протекает через перенос электрона с последующим гидролизом и образованием CO_2 (уравнения (1)–(3))¹ [2]:



На смену углеродной саже стали приходить более упорядоченные углеродные наноматериалы (УНМ), такие как углеродные нанотрубки (УНТ) [3, 4], нановолокна [5] и др. [6], а к наиболее многообещающим альтернативам можно отнести графен и производные УНМ на его основе [7]. Такие материалы характеризуются высокой удельной поверхностью, стабильностью, электропроводностью [8, 9], а также предоставляют широкие возможности по управлению свойствами своей поверхности за счет ее модификации [10–12]. В частности, существующие в настоящее время методы позволяют получать УНМ с различной электропроводностью, гидрофильностью и донорно-акцепторными свойствами, в том числе, за счет допирования различными функциональными группами и гетероатомами [13]. С одной стороны,

ряд производных графена может быть использован в качестве функциональных добавок в электрокаталитические слои на основе традиционных носителей, существенно улучшая транспортные свойства слоев [14–17]. С другой стороны, такие материалы представляются перспективными в качестве носителей электрокатализаторов ТЭ с ТПЭ (а также электролизеров воды [18–21], кислородных концентраторов [22, 23] и др. устройств), в частности, за счет облегчения переноса электрона на хемосорбированный кислород и ускорения РВК, а также за счет формирования поверхностных дефектов для осаждения активных металлических наночастиц и повышения их стабильности [24]. Взаимодействие металл–носитель, возникающее между наночастицами и УНМ [25, 26], в существенной степени определяет как морфологию наночастиц, так и их структуру, активность и стабильность. Упрощенно носитель можно представить в виде супрамолекулярного лиганда, взаимодействующего с металлическими наночастицами, а функциональные группы на его поверхности можно рассматривать как центры преимущественного взаимодействия, электронодонорные или электроноакцепторные заместители [25].

Разработка новых носителей металлических наночастиц (включая Pt) позволит повысить активность и стабильность наночастиц, снизить загрузку благородного металла, а также обеспечить оптимальные свойства активного (электрокаталитического) слоя (АС) (гидрофобность/гидрофильность, пористая структура и др.), позволяющие сбалансировать в нем массоперенос реагентов/продуктов электрохимических реакций [27–30].

Другим важным применением допированных УНМ является непосредственное их использование в качестве катализаторов [31–33]. В указанных случаях в качестве активных центров могут выступать как различные дефекты УНМ (“дырки”, “зиг-заг”, “кресло” [34], пятичленные кольца [35], дефекты Стоуна–Уэйлса, единичные или двойные вакансии, дислокации и др. [36]), так и атомы углерода, активированные внедренными в структуру гетероатомами [37]. При этом показано, что краевые дефекты более активны [38], в частности краевой дефект типа “пентагон” более активен в РВК, чем азот в пиридиновой форме [39], хотя точное определение активности определенных видов дефектов сильно затруднено. В одной из последних работ подчеркивается роль микропор [40, 41], высокая доля которых позволяет добиться сильной адсорбции кислорода, высокого числа активных центров и эффективности РВК ($n \approx 4$). С другой стороны, высокая доля микропор (<2 нм), вероятно, негативно скажется на

¹ Нижний индекс “s” означает поверхностные частицы.

Таблица 1. Характеристики различных атомов

Элемент	Радиус Ван-дер-Ваальса, пм	Электронное строение	Кол-во валентных электронов	Электроотрицательность
B	180	$1s^2 2s^2 2p^1$	3	2.04
F	147	$1s^2 2s^2 2p^5$	7	3.98
N	155	$1s^2 2s^2 2p^3$	5	3.04
P	195	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$	5	2.19
S	180	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$	6	2.58
C	170	$1s^2 2s^2 2p^2$	4	2.55

массопереносе реагентов и продуктов РВК в каталитическом слое.

За последние годы было опубликовано несколько обзорных работ, в которых рассматриваются различные УНМ, включая графен и его производные, допированные гетероатомами: их получение [13], характеристики, структура и свойства [42], а также возможность их применения в различных областях, включая электрохимическое хранение и преобразование энергии [43–45], в частности в ТЭ (неплатиновые катализаторы РВК [31, 37, 46, 47]), хранении водорода [48, 49] и др.). Указанные обзорные работы представляют большой интерес для научного сообщества, однако в них либо недостаточно подробно, либо вовсе не рассматриваются аспекты, касающиеся непосредственно применения модифицированного графена и его производных в ТЭ с ТПЭ как в качестве неплатиновых катализаторов [50], так и в качестве носителей активных металлических наночастиц (обычно Pt) в ТЭ с ТПЭ.

В представленном обзоре обобщены последние достижения в области использования ближайших аналогов графена и производных УНМ на его основе, модифицированных различными элементами в качестве электрокатализаторов и носителей электрокаталитически активных наночастиц для ТЭ с ТПЭ. Хотя к настоящему времени более десяти неметаллов удалось успешно инкорпорировать в sp^2 -углерод [50], в представленном обзоре рассмотрены УНМ, допированные атомами B, N, P, S и F – широко распространенными в качестве гетероатомов для УНМ, используемых в ТЭ с ТПЭ. В табл. 1 приведены основные характеристики указанных атомов: электронная структура, размеры, величина электроотрицательности и др., которые позволяют сравнить их между собой и с углеродом. В обзоре рассмотрены методы получения УНМ (главным образом, графена и его производных), допированных атомами вышеуказанных элементов, их электрохимические свойства и возможность применения таких наноматериалов в качестве носителей активных наночастиц или электрокатали-

заторов реакций, протекающих в ТЭ с ТПЭ (включая ТЭ с прямым окислением спиртов). Существенная часть работ, представленных в литературе, ограничена исследованием электрохимических свойств электрокатализаторов и их активности в модельных условиях в жидком электролите (зачастую – щелочном, игнорируя кислые электролиты [31]), что не является достаточным для того, чтобы сделать вывод о возможности и перспективности их использования в составе мембранно-электродных блоков (МЭБ) ТЭ. Фокус данного обзора направлен именно на материалы, предлагаемые для ТЭ с ТПЭ (кислые электролиты), а также на особенности, последние достижения и проблемы, связанные с их применением в составе МЭБ ТЭ с ТПЭ. В табл. 2, приведенной в конце статьи, представлены сравнительные характеристики МЭБ ТЭ с ТПЭ на основе различных модифицированных производных графена.

2. ПРОИЗВОДНЫЕ ГРАФЕНА, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ГЕТЕРОАТОМАМИ

2.1. Графен и его производные, модифицированные атомами бора

Бор соседствует с углеродом в периодической таблице элементов и имеет лишь на один валентный электрон меньше, что позволяет ему эффективно замещать атомы углерода в гексагональной кристаллической решетке графена. При этом, замещение атома углерода в базальной плоскости ($B-C_3$) графена является наиболее стабильной формой модификации [51]. Атом бора является менее электроотрицательным, чем атом углерода или азота, и его внедрение приводит к возникновению в графене проводимости p -типа. Длина связи $B-C$ лишь незначительно больше длины связи $C-C$, поэтому замещение углерода атомом бора вызывает не такие сильные деформации, как в случае с азотом, и такое замещение протекает легче. Кроме того, благодаря высокой энергии связи $B-C$, механические свойства графена после

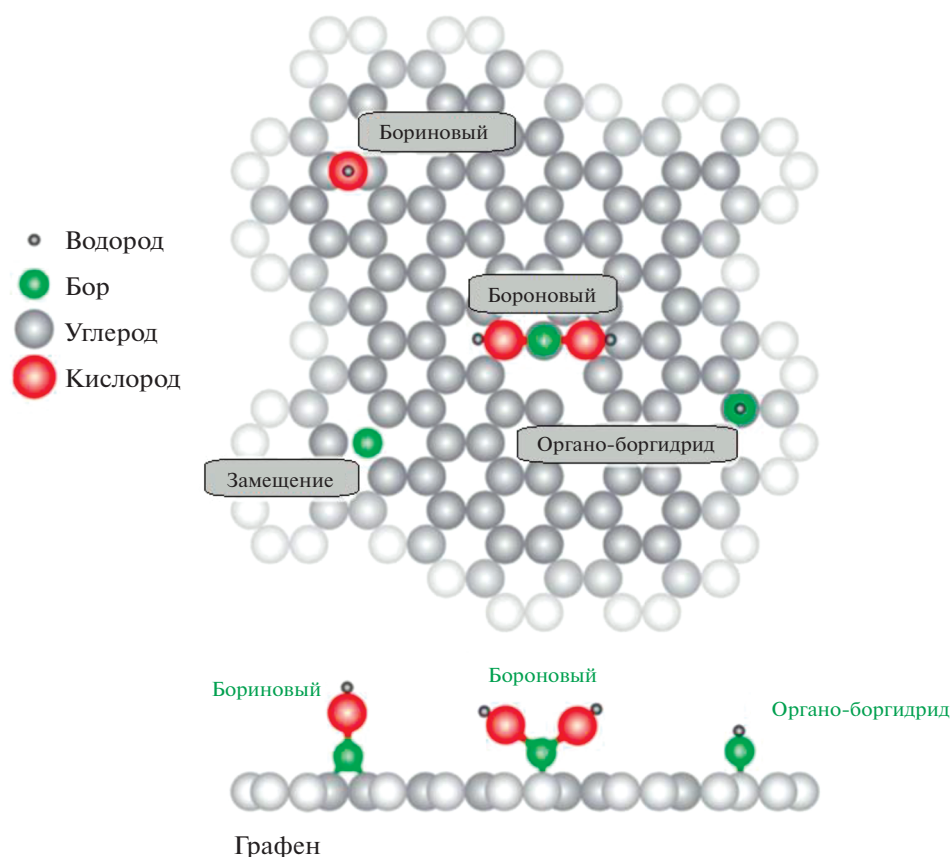


Рис. 1. Модель, демонстрирующая дефекты, вызванные бором [53].

допирования сохраняются, а теплопроводность значительно снижается [52].

Как правило, модифицированные бором производные графена получают двумя способами: путем прямого синтеза в одну стадию или в два этапа, используя для этого исходный графеновый материал (обычно графит, оксид графена (ОГ) или восстановленный оксид графена (ВОГ)) и прекурсор бора [13]. К наиболее распространенным методам модификации УНМ атомами бора можно отнести высокотемпературные твердофазные реакции [53], гидротермальный/сольвотермальный синтез [53–55], синтез в плазме дугового разряда [53] и химическое парофазное осаждение [56–58].

Если модифицировать графит путем твердофазной реакции при высокой температуре ($>2000^{\circ}\text{C}$), то преимущественно происходит замещение атомов углерода. При использовании оксида графита в качестве исходного материала и более низких температур ($900\text{--}1200^{\circ}\text{C}$) помимо замещения атомов углерода также образуются функциональные группы, включая эфиры борной и бориновой кислот (рис. 1) [53].

Твердофазный синтез является одним из наиболее широко используемых подходов благодаря своей высокой производительности скорости и дешевизне [53]. Например, в [59] в качестве исходного углеродного материала использовался оксид графита, полученный методом Штауденмайера, а $\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$ использовали в качестве прекурсора бора. Регулируя температуру и состав атмосферы, удавалось варьировать концентрацию атомов бора в решетке графена, хотя максимальное содержание бора не превысило 1 ат. %. С другой стороны, в [60] предложен легко масштабируемый метод получения допированного атомами бора графена с концентрацией бора до 5.93 ат. %, с использованием борной кислоты и оксида графита в качестве прекурсоров бора и углерода соответственно. В [61] результаты исследований методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) показали присутствие в допированном бором УНМ атомов бора в следующих конфигурациях: B_4C , BC_3 , BC_2O и BCO_2 . ОГ и V_2O_3 использовались в качестве прекурсоров допированного бором графена, который получили методом отжига первого при 1200°C .

Метод гидротермального синтеза является относительно простым и дешевым, а также позво-

ляет получать производные графена, допированные бором, в больших масштабах [13, 54, 55]. Зачастую борная кислота используется в качестве прекурсора бора [55]. В частности, в [59] для получения графена, допированного бором с содержанием последнего 3.3 ат. %, использовали гомогенный водный раствор оксида графита (3 мг/мл) и H_3BO_3 . В [62] фотоэлектронный спектр линии B_{1s} показал наличие атомов бора в следующих конфигурациях (в порядке убывания): BC_2O , BCO_2 , BC_3 (замещение атома углерода) и B_2O_3 (непрореагировавший остаток прекурсора – около 1.5%).

Метод химического парофазного осаждения также широко используется для получения графена и его производных на поверхности различных переходных металлов (Ni, Pd, Fe, Cu и др.). Пленки многослойного графена с концентрацией атомов бора до 1.5 ат. % (преимущественно в форме BC_3) были получены в работе [63], используя метан и диборан в качестве прекурсоров. Недостатками этого метода является необходимость в переносе графеновой пленки с поверхности подложки на целевую поверхность, а также в контроле роста единичного слоя пленки [53].

К многообещающим подходам можно отнести импульсное лазерное напыление [64]. В частности, в работе [52] на подложку SiO_2 , предварительно покрытую пленкой Ni толщиной 60 нм, в результате лазерной абляции соответствующих мишеней конденсировалась пленка допированного бором графена толщиной 10 нм с концентрацией бора около 2 ат. %, преимущественно связанного с углеродом в конфигурациях BC_3 и BC_2O . Число слоев составило от 1 до 4.

Другим перспективным подходом является синтез нанодисперсных порошков в плазме дугового разряда, который был детально исследован в работе [65]. Образцы многослойного графена, допированные бором, готовились в атмосфере водорода и B_2H_6 . Показано, что атомы бора могут замещать атомы углерода с sp^2 -гибридизированной структурой в концентрации 1–3 ат. %. Число слоев допированного материала составило от 2 до 5, а его структура характеризуется более высокой степенью дефектности. Аналогичный метод был использован в работе [66], в которой допированные бором (преимущественно в форме B_4C и BCO_2) графеновые нанолиты получены дуговым разрядом графитизированных электродов в присутствии диборана, He и H_2 .

2.2. Графен и его производные, модифицированные атомами азота

До настоящего времени наибольшее внимание научного сообщества уделялось допированию

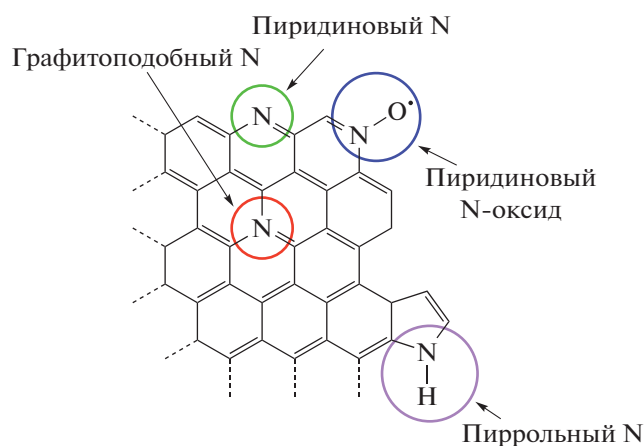


Рис. 2. Основные формы атомов азота в составе графена.

азотом УНМ. В целом, методы получения УНМ, допированных азотом, можно разделить на два основных направления: синтез УНМ (например, активированного углерода [67], УНТ [68], графена [69], ОГ или ВОГ [70, 71]) с его последующим допированием азотом и непосредственный синтез модифицированного азотом УНМ [71]. Первая группа методов включает в себя непосредственную обработку УНМ азотсодержащими прекурсорами, которая может включать: гидротермальную карбонизацию [72, 73], высокотемпературный отжиг [74, 75], плазменную обработку [76, 77] или дуговой разряд [65]. В качестве прекурсоров азота используются аммиак [71], мочевины [68, 78], меламин [79] и др. [71]. Ко второй группе относятся такие методы, как химическое парофазное осаждение [80], пиролиз различных видов биомассы (например, раковины креветок [81] или ферментированный рис [82]) или азотсодержащих полимеров (полипиррол, полианилин [83, 84]). Необходимо отметить, что последняя группа методов отличается относительной простотой исполнения, широким многообразием доступных исходных веществ, а также потенциалом формирования гомогенно допированных азотом УНМ.

Будучи внедренным в структуру графена, атом азота может находиться в одном из трех основных состояний, которые определяются конфигурацией его связей с соседними атомами: графитоподобный ($N-C_3$), пиридиновый ($C=N-C$) или пиррольный ($C-N-C$) [71, 85] (рис. 2). В частности, пиридиновый атом азота связывается с двумя атомами углерода и вносит один p -электрон в общую π -систему. Пиррольный атом азота вносит два p -электрона в общую π -систему и связывается с атомами углерода с образованием пятичленного кольца. Графитоподобный атом азота замещает атом углерода в гексагональном кольце. При этом

пиридиновый и графитоподобный азот являются sp^2 -гибридизированными, а пиррольный — sp^3 -гибридизированным. Помимо указанных состояний пиридиновый атом азота может связываться с кислородом, образуя N-оксид [35, 86].

Отжиг ОГ в присутствии аммиака преимущественно приводит к внедрению атомов азота в пиридиновой и графитоподобной форме, а отжиг с полианилином и полипирролом — в пиридиновой и пиррольной форме [35]. Использование плазменной обработки приводит к формированию центров пиррольного, пиридинового и графитоподобного азота [69, 87], а также некоторого количества N-оксида [88]. Конкретная конфигурация атомов азота в модифицированных УНМ определяется методом синтеза и используемым прекурсором.

2.3. Графен и его производные, модифицированные атомами Р

Атомы фосфора обладают высокой донорной способностью, в связи с чем могут замещать собой атомы углерода в кристаллической решетке графена. Поскольку длина связи С–Р (1.84 Å) больше длины связи С–С (1.54 Å), при внедрении атома фосфора образуется пирамидальная структура с атомом фосфора в вершине [13]. В силу незначительно меньшей электроотрицательности фосфора (2.19) также происходит перераспределение заряда на поверхности УНМ и нарушение его электронейтральности [89].

Основным методом модифицирования графена и его производных фосфором является термическая обработка при высоких температурах (400–1000°C) в атмосфере Ar, N₂ и H₂ с использованием различных прекурсоров. Как правило, в качестве прекурсоров фосфора выступает фосфорная кислота [90–93] и трифенилфосфин (ТФФ) [94–97], реже — фитиновая кислота [98], и гексафторфосфат 1-бутил-3-метилимидазолия (BMIM–PF₆) [99]. Концентрация фосфора в полученных модифицированных наноматериалах составляет 0.6–4.96 ат. %. Исследований, посвященных другим методам синтеза, пока немного. Стоит отметить сольвотермальный синтез с использованием микроволн (прекурсоры — ОГ и фосфорная кислота) [100] и электрохимический метод (электролит — фитат натрия C₆H₆Na₁₂O₂₄P₆), описанный в работе [101], которые позволяют достичь значений концентрации фосфора 20.4 и 7.0 ат. %, соответственно.

Согласно работам [90, 93], для получения модифицированного фосфором графена ОГ смешали с фосфорной кислотой и деионизованной водой с образованием гомогенной смеси, которую после обработки ультразвуком заморозили, высушили, а затем отжигали при 800°C в течение 2 ч в

атмосфере H₂/Ar (5/95%). Значительное количество связей С–Р свидетельствует о внедрении атомов Р в решетку графена. Авторами работы [91] показано, что более высокая температура обработки способствует увеличению удельной поверхности до 1014 м²/г (1000°C), а в фотоэлектронном спектре P2p полученных образцов преобладают –С–РO₂ и –С–РO₃.

Применение ТФФ в качестве прекурсора фтора подробно описано в работе [94]. Смесь ОГ и ТФФ отжигали в печи при 950°C в течение 45 мин в атмосфере Ar. Авторы [95] выдерживали смесь ОГ, ТФФ и изопропанола при 1000°C в течение 30 мин в атмосфере Ar и еще 30 мин в атмосфере H₂/Ar (10/90%), что позволило частично восстановить остаточные кислородные функциональные группы ОГ и снизить содержание кислорода. Содержание фосфора в полученных образцах составило 0.92–1.26 ат. %. При исследовании выявлено, что в образцах преобладают внедренные атомы фосфора, связанные с тремя sp^2 -гибридизированными атомами углерода, однако присутствует и элементный фосфор.

Использование фитиновой кислоты для допирования фосфором графена подробно описано в [98]. В частности, смесь водной дисперсии ОГ и раствора фитиновой кислоты помещалась в автоклав и выдерживалась при 180°C в течение 12 ч, а затем отжигалась при 850°C в течение 2 ч в атмосфере N₂. Приготовленный наноматериал содержит 2.4 ат. % фосфора. Элементное картирование полученных образцов указывает на достаточно равномерное распределение атомов Р по полученному образцу. Внедрение атомов фосфора в углеродную структуру подтверждается наличием связей С–Р, хотя часть атомов фосфора связана с кислородом Р–О.

2.4. Графен и его производные, модифицированные атомами серы

Согласно теории функционала плотности (ТФП), атомы серы могут адсорбироваться на поверхности графена (рис. 3а), замещать краевые атомы углерода (рис. 3б, 3в), замещать краевые атомы углерода с образованием оксида (рис. 3г, 3д) и образовывать кольцевой кластер, соединяющий два листа (рис. 3е) [34].

Согласно [102], в результате пиролиза ОГ и бензилдисульфида атомы серы могут быть инкорпорированы в структуру УНМ с помощью ковалентных связей. В частности, результаты исследований методом РФЭС выявили присутствие связей С–S–С (тиофен), С–SO_x–С (x = 2, 3 и 4) и С–SH (тиол). При этом длина связи С–S (1.78 Å) примерно на 25% длиннее связи С–С (1.54 Å) [103]. В отличие от бора, азота и фосфора внедрение серы в структуру графена не вызывает суще-

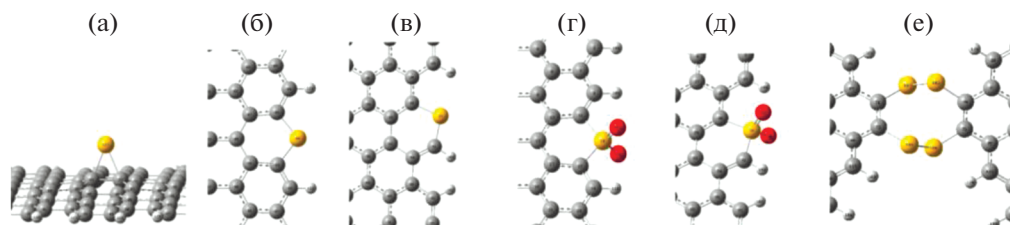


Рис. 3. Формы атомов серы в составе графена согласно ТФП: адсорбированный атом S (а), замещение атомом S краевого атома С типа “зигзаг” (б) и “кресло” (в), замещение атомом S краевого атома С типа “зигзаг” (г) и “кресло” (д) с образованием оксида и образование кольцевого кластера (е). Шарики белого, серого, желтого и красного цветов обозначают атомы водорода, углерода, серы и кислорода, соответственно [34].

ственного перераспределения заряда, так как значения электроотрицательности углерода (2.55) и серы (2.58) близки между собой. Графен обладает нулевой спиновой плотностью (плотностью неспаренных электронов); несовпадение внешних орбиталей серы и углерода вызывает неравномерное распределение спиновой плотности на допированном серой материале, что может отвечать за его электрокаталитическую активность, например в РВК [102, 104].

Наиболее распространенными методами допирования графена и его производных атомами серы является высокотемпературная термическая обработка (чаще всего — пиролиз органических прекурсоров или термическое отшелушивание) при температурах 900–1100°C [13, 93, 105–109], а также этанол–термический синтез [110, 111] сольвотермальный/гидротермальный синтез [112, 113] и тионирование [114, 115].

Отжиг прекурсора графена (например, ОГ [93, 116]) в атмосфере газообразного серосодержащего вещества является простым, доступным и поэтому широко используемым методом допирования производных графена. Зачастую H₂S [117] используется в качестве источника серы, ОГ размещается на подложке из кремния или диоксида кремния, а допирование осуществляется посредством отжига при температуре ~1000°C. Концентрацию серы в полученном материале и его пористую структуру можно варьировать путем изменения дозировки прекурсора серы и температуры нагрева [13, 93, 116]. Также для синтеза производных графена применяют термическую обработку ОГ и органических прекурсоров, таких как фенил дисульфид [102, 107, 118], бензил дисульфид [106, 119], сульфированный полианилин [105], дибензотиофен [120, 121] и др., а содержание серы варьируется в широких пределах 0.2–13.8 ат. % в зависимости от конкретной методики и прекурсора. Другим схожим подходом является метод термического отшелушивания [108]. В работе [109] авторы исследовали процесс термического отшелушивания ОГ в атмосфере SO₂, H₂S или CS₂ при 600 или 1000°C. Результаты исследо-

ваний методом РФЭС показали максимум C–S при ~286.5 эВ, что указывает на успешное внедрение атомов серы при отслаивании и ее ковалентное связывание с углеродной структурой. Для ОГ, обработанного в атмосфере SO₂, характерна более высокая концентрация кислорода. Относительная концентрация серы в полученных образцах составила 0.10–11.99 мас. %.

Достаточно новым и экологически безопасным подходом является этанол–термический синтез. В работе [110] показано, что этот метод позволяет эффективно предотвратить образование окисленных форм серы, которые образуются при синтезе путем отжига. Сера в составе полученного материала находится преимущественно в форме C–S–C, а ее концентрация составила ~1.2 ат. %, что сравнимо с образцами, приготовленными методом отжига.

Недавно в работе [113] был продемонстрирован простой сольвотермальный метод получения ВОГ, допированного серой. В частности, раствор ОГ в диметилсульфоксиде после ультразвуковой гомогенизации обрабатывали в тефлоновом автоклаве при 180°C в течение 18 ч. Сера в полученном материале присутствует в виде C–S–C (инкорпорирана в углеродную структуру) и незначительная доля — в окисленной форме [113]. Содержание серы (по данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии) составило 4.7–5.3 ат. %.

Тионирование является другим перспективным методом производства допированного серой графена, в котором ОГ используется в качестве прекурсора углерода [114, 115]. В частности, при обработке ОГ и P₄S₁₀ в кипящем диметилформамиде, атомы кислорода в ОГ были частично замещены серой и одновременно восстановлены. Полученный наноматериал также содержит тиоловые группы [122], что способствует его растворению в различных растворителях и облегчает последующие этапы синтеза (в частности, если необходимо получить наноматериал, допированный несколькими элементами) [115], а подавляющая доля серы находится в форме тиофена [114]. Достигну-

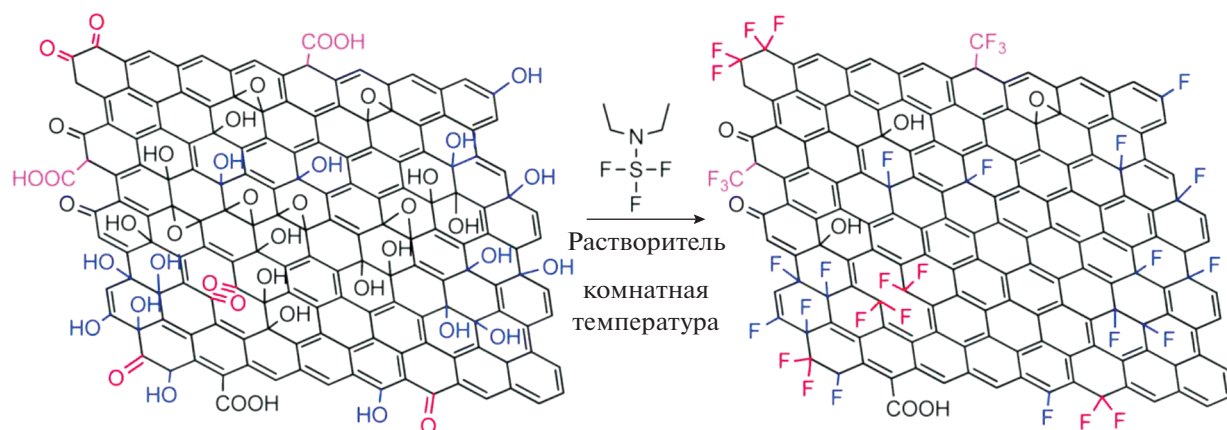


Рис. 4. Принципиальная схема синтеза фторированного графена при реакции между ОГ и диэтиламиносульфотрифторидом, при комнатной температуре [126].

тые значения концентрации серы составляют 1.06–2.2 ат. %.

2.5. Графен и его производные, модифицированные атомами фтора

Фторированные УНМ обладают важными отличительными свойствами, такими как химическая стабильность, возможность регулировать заштрихованную зону, хорошая теплопроводность и стабильность, а также, в некоторых случаях, супергидрофобность за счет своей уникальной структуры и полярной связи C–F [123–125]. Они содержат в своем составе различные фторуглеродные связи, включая ионные, донорно-акцепторные и ковалентные (C–F, C–F₂, C–F₃) с различным соотношением F/C [124]. Рисунок 4 иллюстрирует структурные изменения, которые происходят с ОГ в результате фторирования с использованием диэтиламиносульфотрифторида.

Основные методы приготовления УНМ, допированных фтором, включают в себя прямую обработку прекурсора фторсодержащим газом [127, 128], в том числе химическое парофазное осаждение [129], плазменные методы [130, 131], термический отжиг [132, 133] и различные “мокрые” химические методы синтеза [134–137]. Содержание фтора в модифицированном наноматериале в зависимости от методики синтеза и прекурсора может достигать 48 ат. % и более.

В частности, в работе [138] продемонстрирован простой и масштабируемый способ фторирования ВОГ с помощью прямой обработки УНМ газовой смесью N₂/F₂ (20 об. % F₂) при температурах 20–180°C и давлении 3 бар. Соотношение F/C, полученного фторированного ВОГ, достигало 1.05 при температуре 180°C и продолжительности процесса 72 ч. Результаты РФЭС линии C1s

показали следующее соотношение фторсодержащих компонентов: C–F : C–F₂ : C–F₃ = 5.5 : 6 : 11.9, причем содержание C–F₃ значительно возрастает с ростом содержания фтора в образце.

Химические методы модификации основаны на химической реакции между фторсодержащим прекурсором и раствором прекурсора углерода, а концентрация фтора и структура полученного наноматериала регулируются, главным образом, путем изменения концентрации раствора фторсодержащего прекурсора и температуры реакции [124]. К ним, в частности, можно отнести гидротермальный/сольвотермальный синтез [134–136], где в качестве прекурсоров фтора часто используют плавиковую кислоту (HF) [136].

При плазменной модификации зачастую используется плазма SF₆ [130, 131] или SF₄ [139]. В частности, в работе [131] показано, что при плазменной обработке однослойного графена содержание фтора зависит от продолжительности процесса, а максимальная концентрация атомов фтора составила 24.6 ат. % (при обработке в течение 20 с), что близко к результатам теоретических расчетов.

Интересно отметить, что при обработке многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) газообразным фтором или фторсодержащим газом фтор реагирует только с поверхностью внешнего углеродного слоя, в то время как внутренние слои остаются нетронутыми [123].

2.6. Выводы по разделу

К настоящему времени разработано большое число различных методов получения производных графена и других УНМ, допированных гетероатомами, концентрация которых варьируется в широких пределах от 0.1 до 20–25 ат. %. Получен-

ные материалы характеризуются высокой удельной площадью поверхности – от 300 (ВОГ) до 1500 м²/г (мезопористый углерод), и характеризуются, как правило, мезопористой структурой и низким средним диаметром пор (2–8 нм). Известные методы получения позволяют в некоторых пределах управлять не только концентрацией допантов в структуре УНМ, но и регулировать соотношение различных функциональных групп, что дает возможность управлять характеристиками допированных материалов в зависимости от поставленной задачи.

3. ПРИМЕНЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГРАФЕНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ В ТЭ С ТПЭ

3.1. Графеновые материалы, модифицированные одним элементом

3.1.1. Графеновые материалы, модифицированные атомами бора. Авторы [62, 140] сравнили характеристики ВОГ, допированного бором, в качестве носителя электрокаталитически активных частиц, синтезированных тремя различными методами, а именно путем восстановления боргидридом натрия (BG-1), полиольным (BG-2) и модифицированным полиольным методом (с использованием микроволнового излучения) синтеза (BG-3). Атомы бора находятся в форме BC_2O , BCO_2 , BC_3 и B_2O_3 (непрореагировавший остаток ~1.5%). Полученные катализаторы были исследованы в составе водородно-кислородного ТЭ с ТПЭ. ТЭ на основе Pt/BG-3 продемонстрировал наибольшую удельную мощность – 565 мВт/см² (при 70°C), что в 3.3 раза выше по сравнению с ТЭ на основе Pt/G [62]. Такое значительное улучшение характеристики авторы связывают с высокой активностью ВОГ, допированного атомами В, по сравнению с недопированным носителем, которая в свою очередь связана с более низкой электроотрицательностью бора по сравнению с углеродом (облегчение адсорбции кислорода), а также их способностью быть донорами электронов. Pt/BG-3, полученный модифицированным полиольным методом, продемонстрировал более высокую удельную электрохимически активную поверхность (ЭАП) (49.57 м²/г Pt) за счет равномерного распределения более мелких наночастиц Pt (~4 нм) по сравнению с другими образцами [140].

Методом пиролиза смеси ОГ/ H_3BO_4 при 700°C синтезировали ВОГ, допированный бором, а катализатор на его основе – Pt/BG – удалось получить полиольным методом [141]. Для преодоления известного недостатка производных графена – релаксации нанолитов (агломерации) и сопутствующего снижения ЭАП и активности в РВК – авторы применили “интеркалирование” катализатора Pt/BG различным количеством сажи

(Pt/BG/C). МЭБ ТЭ с ТПЭ на основе Pt/BG/C с добавкой 30 мас. % сажи в качестве катодного катализатора показал наилучшие рабочие характеристики, в частности при напряжении 0.6 В плотность тока составила 0.166 А/см². Результат объясняется высокой активностью Pt/BG в РВК и формированием более крупных пор за счет внедрения частиц (агломератов) сажи в активный слой, способствующих ускорению диффузии кислорода к активным центрам. Дальнейшее повышение содержания сажи приводит к частичному экранированию наночастиц Pt и снижению ЭАП. Кроме того, показано, что Pt/BG также отличается более высокой долговечностью благодаря более прочной связи между наночастицами Pt и допированным носителем. Согласно результатам работы [142], допирование ВОГ атомами В в различной концентрации позволило значительно улучшить дисперсию наночастиц Pt по поверхности носителя и повысить содержание Pt в составе катализатора Pt/BG, которое сопровождалось снижением размера наночастиц Pt с 2.73 до 1.95 нм при содержании В около 3 ат. %. При этом увеличение содержания Pt (до 13%) оказалось пропорционально росту концентрации атомов В в носителе, конфигурации которых включают BC_2O и BCO_2 . Допирование атомами В приводит к переносу π -электронов через сопряжение электронно-дефицитного атома В с неактивной π -электроной системой ВОГ. Работа выхода электрона из атомов В меньше, чем у атомов Pt (4.45 и 4.48 против 5.45 эВ). Следовательно, электрон переносится от атома В в допированном носителе к атому Pt, что приводит к увеличению содержания металлической Pt и соответствует улучшению кинетики РВК на катоде [142].

В работе [143] допированный бором ВОГ (полученный отжигом ОГ и H_3BO_4 в атмосфере H_2/Ag при 1000°C) использован в качестве носителя катализатора Pt/BG (40 мас. % Pt) в реакции окисления метанола (РОМ). Допирование носителя атомами В в форме BC_2O и BCO_2 позволило повысить число дефектов и обеспечить равномерное восстановление мелких наночастиц Pt. Высокая активность катализатора в РОМ связана со снижением энергии d -орбитали Pt и соответствующим ослаблением связи с отравляющими интермедиатами, например CO.

3.1.2. Графеновые материалы, модифицированные атомами азота. Допирование азотом позволяет изменять электронные свойства УНМ и придавать им полупроводниковые металлические свойства, в связи с чем допированные наноматериалы демонстрируют повышенную подвижность электронов по сравнению с их недопированными формами [144, 145].

Применение углеродных носителей, допированных азотом, не только способствует лучшей

дисперсии наночастиц Pt при их восстановлении [146, 147], но также повышает их стабильность [148, 149]. Согласно расчетам [150], внедренные атомы азота не связываются непосредственно с Pt, но способствуют двукратному увеличению энергии связи соседних атомов C и Pt, что, в свою очередь, предотвращает миграцию и рост наночастиц в условиях РВК, хотя в работе [151] показано, что существенная доля атомов N в электрокатализаторе на основе азотированного ВОГ (5 мас. % Pt) оказалась связана с Pt (Pt–N). Применение углеродных носителей, допированных азотом, способствует росту электрокаталитической активности наночастиц Pt в РВК. В частности, согласно [152], более высокая активность и стабильность электрокатализатора на основе азотированного ВОГ связана с (1) оптимальным размером и распределением наночастиц по поверхности носителя, (2) более высокой проводимостью носителя и (3) участием атомов азота непосредственно в качестве активных центров РВК. С другой стороны, повышение активности связывается и с взаимодействием между носителем и наночастицами на его поверхности, которое выражается в изменении их электронной структуры [153]. Предполагается, что перенос электронов от носителя на незаполненные орбитали Pt осуществляется посредством азотсодержащих групп, что приводит к увеличению электронной плотности наночастиц Pt, способствует поддержанию поверхности в металлическом состоянии и, таким образом, приводит к росту электрокаталитической активности наночастицы в РВК. Более высокая активность Pt на модифицированных азотом носителях в РВК связана с изменением энергии адсорбции кислорода на поверхности такого катализатора. Показано, что адсорбция атомарного кислорода слабее в случае углерода, допированного атомами азота, длина связи O–O увеличивается и диссоциация O₂ протекает легче, что объясняет сравнительно более высокую электрокаталитическую активность наночастиц Pt на модифицированных носителях в РВК [148, 151]. Сильное взаимодействие между Pt и пиридиновым N экспериментально и теоретически показано в [154], которое интерпретировано как способность кластера Pt₄ деформировать поверхность, формируя стабилизированный “карман” с одним атомом N и двумя атомами C. Указанное взаимодействие вызывает сдвиг энергии связи пиридинового азота величиной 0.5 эВ и поддерживает положительный заряд Pt, выражающийся в росте доли Pt²⁺ на соответствующем спектре. Также авторы отмечают корреляцию между возросшей активностью катализаторов (в форме потенциала полувольты $E_{1/2}$) и содержанием азота в пиридиновой форме. Аналогично, корреляция между концентрацией азота в пиридиновой форме и электрокаталитической активностью наночастиц Pt на модифицированном носителе отмечает-

ся в работе [147]. Результаты работы [155] показывают, что графитоподобный N в допированном носителе NC может способствовать нуклеации и дисперсии наночастиц в силу электрон-донорного характера орбитали p_z , а пиридиновый N способствует их закреплению за счет образования связей Np_x-Me . Делокализация переноса электронов приводит к снижению поляризации между носителем и наночастицами, подавляя окисление последних и поддерживая поверхность наночастиц в металлическом состоянии.

Результаты, представленные авторами [156], свидетельствуют о том, что использование углеродного материала, допированного атомами азота, позволяет повысить активность катализатора на основе Pt и углеродного ксерогеля, и этот эффект усиливается при увеличении концентрации азота в пиридиновой и пиррольной форме в составе ксерогеля. С другой стороны, согласно результатам модельных исследований [157], пять возможных конфигураций атомов N (пиридиновая, графитоподобная, пиррольная, аминная и N-оксид) в разной степени могут усилить взаимодействие Pt с УНТ, однако только графитоподобный N может достаточно сильно изменить спиновую плотность и плотность заряда Pt, а также уменьшить запрещенную зону между высшими заполненными и низшими незанятыми молекулярными орбиталями. Другими словами, графитоподобный N оказывает наиболее сильное влияние на повышение активности нанесенных на модифицированные УНТ наночастиц Pt. Между тем, на примере модельной реакции выделения водорода (из H⁺) экспериментально показана прямая корреляция собственной активности наночастиц Pt с содержанием графитоподобного N [157].

Сольвотермический метод синтеза, предложенный авторами [158], позволяет получить электрокатализатор Pt/N–rGO, в котором наночастицы Pt со средним размером около 2.8 нм равномерно распределены по поверхности азотированного ВОГ. Полученный электрокатализатор продемонстрировал высокую активность и стабильность в РВК. Это обеспечивается как эффективной морфологией электрокатализатора, так и высокой активностью наночастиц благодаря преобладанию в структуре кристаллической решетки граней Pt (111) и влиянию внедренных атомов азота. Авторы заключают, что атомы азота служат “мостами” между углеродной матрицей носителя и наночастицами Pt (посредством связей Pt–N и C–N): увеличивается энергия связи наночастиц с носителем и происходит перераспределение заряда в пользу последних. В результате увеличивается стабильность и активность наночастиц Pt. При этом обнаруженные конфигурации атомов азота включают пиридиновый, пиррольный, графитоподобный азот, N-оксид и

Pt–N. Авторы полагают, что пиридиновый (24.7%) и пиррольный (34.7%) азот отвечают за низкое сопротивление носителя, поскольку их sp^2 -гибридизация не нарушает сопряжение связей ВОГ.

Одноступенчатый метод, представленный в работе [159], позволяет синтезировать наночастицы Pt на поверхности ВОГ, допированного атомами N. Метод основан на отжиге ацетилацетоната Pt и ОГ в атмосфере NH_3 при температуре 500–700°C. Представленный метод синтеза обеспечивает такие преимущества, как: (1) исключает возможность загрязнения катализатора хлором, (2) обеспечивает оптимальный для РВК размер наночастиц Pt (2–3 нм) и (3) содержание 5 мас. % N в пиридиновой и пиррольной форме. Кроме того, предложенный одностадийный метод синтеза авторы характеризуют как достаточно быстрый, воспроизводимый и масштабируемый. Другим важным преимуществом является отсутствие хлорсодержащих прекурсоров (таких как, например, гексахлорплатиновая кислота, которая используется в общепринятых методиках восстановления наночастиц Pt), что позволяет исключить наличие остаточного хлора и возможное отравление активных центров катализатора. Активность полученных электрокатализаторов оказалась сравнима с активностью коммерческого электрокатализатора Pt/C как в кислой, так и в щелочной среде, а их стабильность осталась за рамками исследования.

Гибридная методика для приготовления допированного атомами азота графенового аэрогеля, предложенная авторами [160], включает в себя гидротермальную самосборку, лиофилизацию и термическую обработку. В результате удалось получить наночастицы Pt, распределенные по поверхности графенового аэрогеля, допированного азотом. Полученный катализатор характеризуется взаимосвязанной трехмерной пористой структурой, высоким содержанием азота (4.66 ат. %) и равномерным распределением наночастиц по размерам (со средним размером ~2 нм), высоким значением ЭАП — до 90.7 м²/г, активностью и циклической стабильностью в реакции электроокисления метанола (сохраняет 55.9% ЭАП после 1000 циклов в диапазоне потенциалов 0.6–1.2 В относительно стандартного водородного электрода (СВЭ)²) по сравнению с Pt/G (21.3% от ЭАП). Необходимо отметить, что в составе катализатора обнаружен пиридиновый, пиррольный и графитоподобный азот, а также N-оксид. В более поздней работе [161] предложен иной метод получения графенового аэрогеля с использованием металлоорганической каркасной структуры

ZIF-8. Ее использование способствует снижению рестекинга графеновых нанолитов и более равномерному распределению наночастиц Pt. С помощью простого гидротермального метода авторами [162] синтезирован катализатор на основе наночастиц Pt, нанесенных на поверхность вспененного азотированного графена. По мнению авторов, трехмерная взаимосвязанная пористая структура вспененного носителя способствует равномерному распределению наночастиц Pt и иономера, а также транспорту реагентов к активным центрам РВК. Максимальная удельная мощность МЭБ ТЭ с ТПЭ (Nafion 117) на основе полученного катализатора оказалась вдвое выше (394 мВт/см²) по сравнению с МЭБ на основе коммерческого катализатора Pt/C.

В работе [163] в качестве носителя предложен эксфолиированный азотированный графен с углеродными наносферами, размещенными между его плоскостями. Полученный на основе такого носителя и Pt-катализатор продемонстрировал увеличение активности и стабильности в РВК, хотя исследований МЭБ ТЭ с ТПЭ на его основе не проводилось.

Авторы [164, 165] синтезировали многослойный электрокатализатор, в котором УНТ (или УНТ, допированные азотом) использовались в качестве носителя наночастиц Pt, которые в свою очередь стабилизировались путем нанесения поверх слоя поливинилпирролидона, который далее был преобразован (путем карбонизации в атмосфере азота) в углеродную пленку, допированную азотом (CN). Показано, что внешний допированный слой углерода обеспечивает высокую стабильность наночастиц Pt и поддержание высокой степени использования Pt на протяжении ускоренного стресс-тестирования, оказывая при этом незначительное влияние на активность электрокатализатора в РВК по сравнению с катализатором без CN-покрытия. МЭБ водород-кислородного ТЭ с ТПЭ на основе полученного многослойного композита в качестве катодного катализатора продемонстрировал более высокую максимальную удельную мощность по сравнению с МЭБ на основе коммерческого Pt/C (0.6–0.65 и 0.35 Вт/см², соответственно), а нанесение второго CN-слоя несколько снизило это значение (на 0.05 Вт/см²), что вполне компенсируется возросшей стабильностью. С другой стороны, полученные значения невелики для МЭБ водород-кислородного ТЭ с ТПЭ, изготовленного в лабораторных условиях. Позднее с помощью CN-пленки, полученной методом карбонизации *in situ* полимеризованного полианилина, удалось стабилизировать наночастицы PtRu для реакции электроокисления метанола [166].

Близкий метод стабилизации наночастиц Pt предложен в работах [167, 168], где авторы приго-

² Здесь и далее потенциалы приводятся относительно стандартного водородного электрода сравнения, если не указано иное.

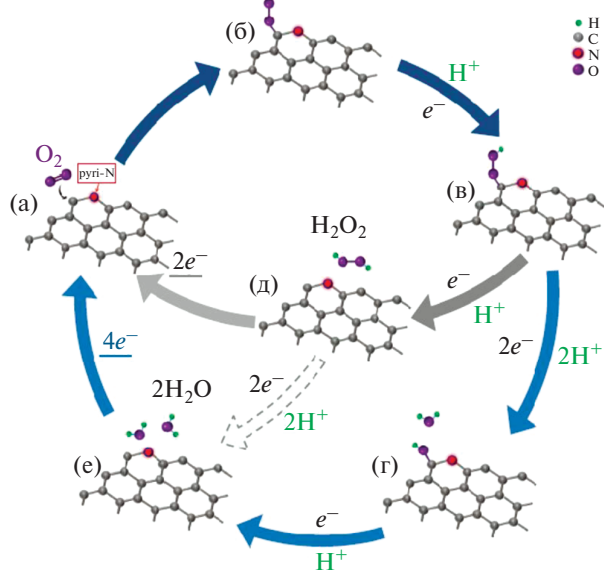


Рис. 5. Механизм РВК на углеродном материале, допированном азотом [171].

товили наночастицы Pt размером около 4–5 нм, инкапсулированные в углерод, допированный азотом. Необходимо отметить, что впервые предложенная авторами методика приготовления такого электрокатализатора является одностадийной, что достигнуто за счет термической обработки Pt-анилинового комплекса, полученного, в свою очередь, путем ультразвуковой обработки смеси прекурсора Pt ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), углеродной сажи и мономера анилина. Авторы полагают, что более высокая активность полученного электрокатализатора в РВК (измеренная в жидком электролите) связана с дополнительными активными центрами (пиридиновые атомы азота, внедренные в sp^2 -структуру углеродной оболочки), хотя характеристики водород-кислородного ТЭ на его основе заметно уступают коммерческому катализатору из-за возросшей толщины катодного АС. Максимальной удельной мощности МЭБ ТЭ с ТПЭ ($\sim 0.95 \text{ Вт/см}^2$) удалось достичь снизив загрузку катализатора и, соответственно, содержание Pt с 0.2 до 0.04 мг/см² [167]. Главным преимуществом полученных катализаторов является их более высокий ресурс, определенный с помощью ускоренного стресс-тестирования активного в составе МЭБ ТЭ с ТПЭ (5000 циклов в диапазоне потенциалов 0.6–1.2 В отн. СВЭ в атмосфере азота).

Применение УНМ, допированных азотом, перспективно и в качестве носителя анодного катализатора реакции окисления водорода. Согласно результатам, приведенным в работе [169], допирование графена азотом снижает его стабильность, однако, повышает толерантность катализатора на

его основе к СО. Увеличение толерантности к СО авторы связывают с образованием дополнительных дефектов и снижением энергии адсорбции СО. При этом атомы азота распределены следующим образом: пиридиновый – 31%, пиррольный – 35.5% и графитоподобный – 33.5, и влияние конкретных форм азота не рассматривалось [169]. В работе [170] удалось получить углеродные нанолиты с высоким содержанием азота (до 12 ат. %) и иммобилизованными на их поверхности атомами Pt. Полученный электрокатализатор (Pt/CNS) продемонстрировал высокую активность в реакциях окисления и выделения водорода. Активность Pt/CNS в 7 раз превосходила активность Pt/C (20 мас. %) в реакции окисления водорода (в жидком электролите на вращающемся дисковом электроде). Однако, для достижения характеристики МЭБ ТЭ, эквивалентной МЭБ с Pt/C, пришлось повысить загрузку Pt на аноде (в случае Pt/CNS) до 0.025 мг Pt/см², что составило половину от таковой на аноде в МЭБ ТЭ с ТПЭ на основе Pt/C (20 мас. %) (табл. 2).

За последнее время были достигнуты некоторые успехи в области разработки не содержащих металлических наночастиц катодных электрокатализаторов в ТЭ с ТПЭ. На примере катализаторов на основе высокоориентированного пиролитического графита авторы [171] предлагают следующий механизм протекания РВК (рис. 5): в начале молекула кислорода адсорбируется на атом углерода, соседний с атомом азота в пиридиновой форме (основной центр Льюиса), с последующим протонированием. Далее реакция может идти по 4- или 2-электронному пути. В первом случае два протона присоединяются к двум атомам кислорода, что приводит к разрыву связи O–OH и образованию адсорбированной частицы OH и молекулы H₂O (рис. 5г). Дополнительный протон реагирует с адсорбированной частицей OH с образованием второй молекулы H₂O (рис. 5е). Во втором случае в результате реакции протона и OOH образуется H₂O₂, которая может вновь адсорбироваться и восстановиться с образованием двух молекул H₂O. В любом случае атомы углерода рядом с азотом в пиридиновой форме выступают в качестве активных центров, на которых адсорбируются молекулы кислорода на первой стадии РВК [171].

Влияние конфигурации атомов азота, внедренного в УНМ, на их активность в РВК было изучено в работе [172]. Указанные УНМ получали методом высокотемпературного синтеза. Образцы УНМ показали высокую активность в РВК, при этом их активность не коррелирует с концентрацией атомов N в графитоподобной форме, но хорошо коррелирует с концентрацией атомов N в пиридиновой форме. Аналогичный тренд также обнаружен и в отношении активности получен-

Таблица 2. Сравнительные характеристики различных МЭБ ТЭ с ТПЭ на основе различных модифицированных производных графена

Топливо/ окислитель (влажность, %)	Анодный каталитический слой		Мембрана	Катодный каталитический слой			Максимальная удельная мощность, Вт/см ²	Стабильность	Источ- ник	
	катали- затор	доля Pt в катализа- торе, %		загрузка платины, мг Pt/см ²	катализатор	доля Pt в катали- заторе				загрузка платины, мг Pt/см ²
H ₂ /O ₂ (100/100)	Pt/C	20	2.5	Nafion 212	NF-CC (пористый углерод, допированный атомами N и F)	20	2	0.043 при 0.278 А/см ² и 80°С	NF-CC: незначительный сдвиг E _{1/2} после 10000 циклов (0–1 В, насыщ. O ₂ р-р 0.1 М HClO ₄ при 50 мВ/с). Pt/C: уменьшение E _{1/2} на ~50 мВ после 10000 циклов (те же условия)	[215]
H ₂ /O ₂ (100/100)	Pt/C	40	0.5	Nafion	P12-900 (графен, допированный атомами Fe и S)	-	2	0.345 при 1.1 А/см ² и 60°С	P12-900: уменьшение E _{1/2} на 30 мВ после 10000 циклов (0.6–1 В, насыщ. O ₂ р-р H ₂ SO ₄ при 10 мВ/с) Pt/C: уменьшение E _{1/2} на 73 мВ после 5000 циклов (те же условия)	[210]
H ₂ /воздух (сухой/100)	Tanaka TEC10E 40E	40	0.4	Nafion XL	YS-F-14% (фрорированная графитизированная углеродная сажа)	24	~0.4	~0.42 при 0.8 А/см ² и 80°С	YS-F-14%: потеря 48% ЭАП после 15000 циклов (прямоугольная волна 0.6–1 В, 3/3 с)*1; 62% ЭАП после 5000 циклов (прямоугольная волна 1–1.5 В, 3/3 с) Pt/C: потеря 7 и 69% ЭАП, соответственно*	[196]
H ₂ /O ₂ (?/?)	Pt/C (E-TEK)	-	0.5	Nafion 112	Pt/CNx	30	0.2	0.7 при 1.7 А/см ² и 80°С 0.35 при 1.2 А/см ² и 80°С	-	[153]

Таблица 2. Продолжение

Топливо/ окислитель (влажность, %)	Анодный каталитический слой			Мембрана	Катодный каталитический слой			Максимальная удельная мощность, Вт/см ²	Стабильность	Источ- ник
	катали- загор	доля Pt в катализа- торе, %	загрузка платины, мг Pt/см ²		катализатор	доля Pt в катали- загоре	загрузка платины, мг Pt/см ²			
H ₂ /O ₂ (100/100)	Pt/C	28.2	0.2	Nafion 211	Fe-N-C-Phen	—	4	Fe-N-C-Phen-PANI: Снижение плотности тока (–70 мА/см ²) при 0.6 В после 5000 циклов (0.6–1 В, МЭБ на основе Nafion 115, 80°C, 50 мВ/с)*. Снижение E _{1/2} на 18 мВ после 10000 циклов (0.6–1 В, насыщ. O ₂ р-р 0.5 М H ₂ SO ₄ , 50 мВ/с)	[180]	
					Fe-N-C-PANI					
					Fe-N-C-Phen-PANI					
					Pt/C	28.2	0.2			
H ₂ /воздух (100/100)				Fe-N-C-Phen	—		~0.56 при ~1.5 А/см ² и 80°C 0.87 при ~2 А/см ² и 80°C 1.06 при ~2.1 А/см ² и 80°C 1.4 и 80°C 0.26 при ~0.42 А/см ² и 80°C 0.34 при ~0.6 А/см ² и 80°C 0.38 при ~0.7 А/см ² и 80°C			
				Fe-N-C-PANI						
				Fe-N-C-Phen-PANI						
H ₂ /O ₂ (100/100)	Pt/C	19.87	0.1	Nafion 117	Pt/N-graphene	19.22	0.3	Pt/N-graphene: сниже- ние E _{1/2} на 33 мВ после 10000 циклов (0,6– ² В, насыщ. O ₂ р-р 0.5 М H ₂ SO ₄ , 10 мВ/с). Pt/N- graphene foam: снижение E _{1/2} на 24 мВ после 10000 циклов (те же условия)	[162]	
					Pt/N-graphene foam	19.48				
H ₂ /O ₂ (увлажнен- ные)	Pt/C	40	0.4	Nafion 112	Pt/FeN-GnPs	18.7	1.5	Pt/FeN-GnPs: 85.8% ЭАП после 3000 циклов (0–1 В, насыщ. O ₂ р-р 0.1 М HClO ₄) Pt/C: 24.2% ЭАП после 3000 циклов (те же усло- вия)	[183]	

Таблица 2. Продолжение

Топливо/ окислитель (влажность, %)	Анодный каталитический слой			Мембрана	Катодный каталитический слой			Максимальная удельная мощность, Вт/см ²	Стабильность	Источ- ник					
	катали- загор	доля Pt в катализа- торе, %	загрузка платины, мг Pt/см ²		катализатор	доля Pt в катали- загоре	загрузка платины, мг Pt/см ²								
H ₂ /O ₂ (100/100)	Pt/C	20	0.5	Nafion 211	Fe/N/S–MC	–	3	0.386 при 1.15 А/см ² и 80°С	Fe/N/S–MC: снижение E _{1/2} на 27 мВ после 10000 циклов (0.7–1.2 В, насыщ. O ₂ р-р 0.5 М H ₂ SO ₄ , 50 мВ/с при 25°С) Fe/N–MC: снижение E _{1/2} на 48 мВ после 10000 циклов (те же условия)	[204]					
											Pt/GNF	~20	0.10	0.548 при 1.25 А/см ² при 70°С	Pt/C: ЭАП 33% после 10000 циклов (0–1.05 В, насыщ. O ₂ р-р 0.5 М HClO ₄ , 50 мВ/с). Стабильность носителя: 27% ЭАП после 500 цик- лов (прямоугольная волна 1.4–0.6 В, 150/30 с, насыщ. O ₂ р-р 0.5 М HClO ₄)
Pt/NF–GNF	~20	0.10	0.867 при 1.9 А/см ² при 70°С												
H ₂ /O ₂ (80/80)	Pt/C	20	0.10	Nafion 212	Pt/GNF	~20	0.10	0.548 при 1.25 А/см ² при 70°С	Pt/C: ЭАП 33% после 10000 циклов (0–1.05 В, насыщ. O ₂ р-р 0.5 М HClO ₄ , 50 мВ/с). Стабильность носителя: 27% ЭАП после 500 цик- лов (прямоугольная волна 1.4–0.6 В, 150/30 с, насыщ. O ₂ р-р 0.5 М HClO ₄)	[216]					

Таблица 2. Окончание

Топливо/ окислитель (влажность, %)	Анодный каталитический слой		Мембрана	Катодный каталитический слой			Максимальная удельная мощность, Вт/см ²	Стабильность	Источ- ник	
	катали- затор	доля Pt в катализа- торе, %		загрузка платины, мг Pt/см ²	катализатор	доля Pt в катали- заторе				загрузка платины, мг Pt/см ²
H ₂ /O ₂ (увлажнен- ные)	Pt/C	21	0.2	Nafion 212	Pt/NC	21	0.4	0.365 при 0.98 А/см ² при 60°C	Плотность тока МЭБ су- щественно не изменилась после 20 ч при 0.5 В и 60°C	[146]
H ₂ /O ₂ (100/100)	Pt/C	20	?	Nafion N211	N-G-CNT/KB	—	0.5	0.3 при 1 А/см ²	Плотность тока МЭБ снизилась на 20% после 100 ч непрерывной работы при 0.5 В	[175]
H ₂ /O ₂ (100/100)	Pt/C	40	0.1	Nafion 212	N-CNT/Pt/NC	40	0.1	0.604 при 1.4 А/см ²	N-CNT/Pt/NC: 35% ЭАП после 42000 циклов (прямоугольная волна 0.6–1 В, 3/3 с)	[164]
H ₂ /O ₂ (90/90)	Pt/C	20	0.1	212 CS Nafion	Pt/DPC	20	0.2	0.520 при 1.85 А/см ²	Плотность тока МЭБ существенно не измени- лась после 35 ч непре- рывной работы при 0.6 В	[60]
H ₂ /O ₂ (увлажнен- ные)	Pt/C	20	0.2	Nafion 212	DPC	—	2	0.021 при 2.4 А/см ²	—	[62]
					Pt/BG-1	35	0.4	0.540 при 1.25 А/см ²	—	
					Pt/BG-2 Pt/BG-3	—	—	0.580 при 1.39 А/см ² 0.650 при 1.6 А/см ²	Плотность тока МЭБ существенно не измени- лась после 25 ч непре- рывной работы при 0.6 В	
H ₂ /O ₂ (90/90)	Pt/C	40	0.25	Nafion 212 CS	Fe-NSG	—	4	0.225 при 0.870 А/см ² при 80°C; 0.115 при 0.580 А/см ² при 50°C	Плотность тока МЭБ существенно не измени- лась после 50 ч непре- рывной работы при 0.4 В	[108]
H ₂ /O ₂ (?/?)	Pt-C	?	0.2	Nafion NR211	F,N,S-rGO	—	1.5	0.045 при 1.45 А/см ²	—	[115]
H ₂ /O ₂ (100/100)	Pt/NCS	20	0.025	Gore M820.15	Pt/C	47	0.033	0.63 при 1.5 А/см ²	—	[170]

¹ Здесь и далее в таблице знаком “**” обозначены результаты, полученные при проведении стресс-тестирования в составе МЭБ.

² В источнике не указан верхний предел диапазона циклирования. Авторы полагают, что это значение, вероятно, составляет 1 или 1.2 В.

ных УНМ в реакции выделения кислорода. В более поздней работе [173] авторам удалось получить УНМ методом высокотемпературного отжига с использованием MgO, допированного Fe. Показано, что их активность в РВК можно существенно повысить с помощью промывки HCl, что связывается с удалением неактивных металлических частиц и непроводящего оксидного слоя, блокирующего активные центры РВК. При этом необходимы дальнейшие исследования, которые позволили бы прояснить роль собственно атомов азота: являются ли они непосредственно активными центрами РВК или же придают соседним атомам углерода свойства оснований Льюиса и способность выступать в роли активных центров? Например, в работе [174] продемонстрирован подход, включающий расчеты по ТФП и постреакционное исследование РФЭС-спектра катализаторов после потенциостатической поляризации, которая позволяет пронаблюдать изменение азотных функциональных групп в катализаторе вида CN_x в результате протекания РВК и проанализировать роль различных конфигураций азота в механизме РВК [174]. Авторы [175] синтезировали композит, состоящий из графеновых нанолент и УНТ, допированных азотом (Г-УНТ-N), которые получили в несколько стадий: сначала методом Хаммерса был получен ОГ, который затем в смеси с окисленными УНТ лиофильно высушивался, и смесь отжигалась в атмосфере NH_3 при $800^\circ C$ в течение 3 ч. Полученный композит Г-УНТ-N продемонстрировал высокую активность в РВК по сравнению с УНТ-N и ВОГ, допированным азотом, в кислой среде благодаря своей уникальной пенообразной трехмерной структуре, которая не нарушается при модельных исследованиях на дисковом электроде. Удельный ток в МЭБ водородно-кислородного ТЭ с ТПЭ составил 30 А/г при 0.8 В, а максимальная удельная мощность — 300 Вт/г. Необходимо отметить, что при приготовлении АС добавление углеродной сажи (Ketjenblack, 2 мг/см²) вызвало увеличение плотности тока ТЭ на ~85% в области низких значений напряжения (<0.4 В), хотя углеродная сажа практически не обладает электрокаталитической активностью в РВК. Это можно объяснить тем, что введение сажи приводит к образованию сети пор и соответствующему ускорению диффузии O_2 , так как пористость АС на основе Г-УНТ-N (без введения сажи) значительно снижается при формировании соответствующего МЭБ путем прессования [175].

Отдельно необходимо отметить разработки, посвященные катализаторам РВК на основе благородных металлов и допированных УНМ, таких как М/N/C (где М = Fe, Co, Mn и др.). Подробному рассмотрению катализаторов такого типа посвящен ряд обзорных работ [176–178].

Сравнительно высокая активность и стабильность указанных катализаторов обусловлена особенностями координации атома металла (Fe, Co и др.) и четырех окружающих атомов N, которые образуют активный центр РВК. В целом к настоящему времени достигнут существенный прогресс в разработке активных и достаточно стабильных катализаторов этого типа: максимальная удельная мощность МЭБ водород-кислородного ТЭ с ТПЭ достигает 1.18 Вт/см² при 0.47 В (мембрана Nafion 211, $80^\circ C$, относительная влажность газов 100%, избыточное давление газов 2.5 бар) [179], однако для успешного замещения катализаторов на основе Pt в МЭБ ТЭ с ТПЭ необходимы дальнейшие исследования, направленные на оптимизацию структуры и морфологии катодов на основе М/N/C. Катоды на основе М/N/C и других неплатиновых катализаторов оказываются более толстыми, что приводит к дополнительным транспортным ограничениям (особенно при использовании воздуха в качестве окислителя), неэффективной трехфазной границе и др. [177].

В работе [180] предложена методика получения катализатора Fe/N/C, используя одновременно два прекурсора азота — полианилин и фенантролин. Максимальная удельная мощность водород-кислородного и водород-воздушного ТЭ с ТПЭ на основе мембраны Nafion 211 достигла 1.06 и 0.38 Вт/см², соответственно, что существенно превосходит характеристики МЭБ ТЭ на основе Fe/N/C, полученного из полианилина или фенантролина в отдельности. Это объясняется уникальной структурой полученного катализатора, которая сочетает высокую удельную поверхность и долю мезо- и макропор. Фенантролин выступает в роли порообразователя, который “расширяет” оболочку полианилина при разложении, структура которого, в свою очередь, трансформируется в графеноподобную. В работе [181] предлагается использовать цепочки из наночастиц SiO_2 , которые позволяют регулировать мезопористую структуру АС и повысить гидрофобность его поверхности — улучшить транспортные свойства АС с высокой нагрузкой неплатинового катализатора Fe/N/C. Кроме того, SiO_2 -Fe/N/C характеризуется большей долей атомов N в пиридиновой форме и большим числом дефектов (исследование методом рамановской спектроскопии показали существенно более высокие значения I_D/I_G катализатора SiO_2 -Fe/N/C (1.07) по сравнению с Fe/N/C (0.87)), которые компенсируют снижение удельной активности катализатора, а также существенным снижением транспортных потерь. В частности, плотность тока МЭБ водород-воздушного ТЭ с ТПЭ (на катоде: 3.0 мг/см² Fe/N/C + 0.6 мг/см² SiO_2) при напряжении 0.4 В выросла с 620 до ~780 мА/см² (данные приведены за вычетом омических потерь). В качестве носи-

теля катализатора предложен ВОГ, полученный из биомассы, и рассмотрено влияние различных прекурсоров азота на этапе пиролиза на активность катализатора Fe–N–RGO в РВК в кислом электролите [182]. Показано, что двухстадийный пиролиз позволяет удалить летучие компоненты и сформировать стабильные активные центры: графитоподобный N и Fe–N_x.

С другой стороны, графеновые нанопластины, допированные Fe и N, также могут выступать носителем для наночастиц Pt. Согласно результатам работы [183], такой подход позволяет добиться увеличения активности и стабильности электрокатализатора, а также снижения загрузки Pt на катоде МЭБ ТЭ с ТПЭ. В частности, при снижении загрузки Pt вдвое, значение удельной мощности МЭБ ТЭ с ТПЭ составило ~70% от значения для МЭБ на основе коммерческого катализатора Pt/C (~0.7 Вт/см², в расчете на Pt – 3.6 Вт/мг Pt).

В [184] впервые рассмотрены продолжительные (500 ч) ресурсные исследования ТЭ с прямым окислением метанола, в котором используется коммерческий катализатор Fe/N/C (фирмы Rajarito Powder LLC). Использование неплатинового катализатора позволило повысить концентрацию метанола до 5 М, несмотря на его высокий кроссовер. В ходе хроноамперометрического теста после 500 ч непрерывной работы при напряжении 0.3 В плотность тока ТЭ упала на 80% до 25 мА/см². Помимо уже описанных в литературе механизмов деградации катализатора РВК, таких как “вымывание” металла из Fe/N/C, затопление микропор и окисление углерода, авторы отмечают растворение Ru (из анодного катализатора) и его последующую миграцию и осаждение на катоде, которая ведет к снижению проводимости ТПЭ и снижению активности катодного катализатора.

3.1.3. Графеновые материалы, модифицированные атомами фосфора. Фосфор, обладая более низкой электроотрицательностью по сравнению с углеродом (табл. 1), способен успешно внедряться в структуру графена с образованием связей С–Р, что приводит к возникновению структурных дефектов, благоприятных для равномерного осаждения наночастиц Pt [93, 185, 186]. Действительно, согласно результатам работы [90], внедренные атомы Р обеспечивают больше центров для закрепления наночастиц Pt и способствуют более равномерному распределению наночастиц и снижению их среднего размера с 3.12 до 2.68 нм, что подтверждается результатами рентгеноструктурного анализа. Полученный полиольным методом катализатор Pt/PГ проявляет более высокую активность в РОМ в кислой среде. В частности, пиковая плотность тока окисления метанола на циклической вольтамперограмме (измеренной в 0.5 М H₂SO₄ + 0.5 М СН₃ОН) составила 687 А/г

Pt, что в 1.54 и 2.42 раза выше по сравнению с Pt/G и коммерческим катализатором Pt/C соответственно. Кроме того, Pt/PГ проявил более высокую стабильность в ускоренном стресс-тестировании и высокую устойчивость к отравлению СО. Такой эффект от допирования атомами Р связан с образованием большего числа кислородсодержащих частиц, способствующих более полному и быстрому окислению метанола, а также снижению величины энергии связи Pt с отравляющими ее частицами (например, СО) [90].

3.1.4. Графеновые материалы, модифицированные атомами серы. Как упоминалось выше, инкорпорирование атомов S в УНМ, благодаря небольшой разнице в электроотрицательности элементов, не вызывает существенного перераспределения заряда, а рост каталитической активности, по-видимому, связан с перераспределением спиновой плотности в результате внедрения атомов серы. Кроме того, Pt способна прочно связываться с S, что обычно выражается в отравлении металлических активных центров [187]. С другой стороны, в случае инкорпорирования атомов S в структуру носителя это свойство можно использовать для усиления взаимодействия между активными наночастицами Pt и носителем [46].

Авторам работы [188] удалось получить допированный серой графен методом пиролиза и исследовать его в качестве носителя для наночастиц Pt (Pt/SG) в РВК. Максимум на спектре Pt4f образца Pt/SG характеризуется положительным сдвигом величиной 0.23 эВ по сравнению с Pt/G. Это указывает на более сильное взаимодействие между Pt и носителем и облегчение переноса электронов от носителя к активным центрам, что в конечном счете приводит к увеличению активности в РВК. Pt/SG обладает более высокой удельной активностью в РВК (139 А/г Pt при 0.9 В по сравнению с коммерческими Pt/C (121 А/г Pt) и Pt/G (101 А/г Pt) при близких значениях среднего размера наночастиц 2.1–2.25 нм (по результатам анализа изображений, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии). Ускоренное стресс-тестирование Pt/SG продемонстрировало также и его высокую электрохимическую стабильность: остаточное значение ЭАП Pt/SG составило 87%, что существенно выше значений Pt/C (48%) и Pt/G (54%). После стресс-тестирования наночастицы Pt предпочтительно переосадились в областях носителя, богатых серой, а средний размер частиц вырос незначительно (до 2.3, 3.8 и 5.25 нм у Pt/SG, Pt/G и Pt/C, соответственно). Такие результаты авторы связывают с сильным взаимодействием между допированным носителем и Pt, что подтверждается также и результатами моделирования. Подобный характер влияния допирования носителя атомами серы на активность и стабильность катализатора в РВК показан и в работе [189] для

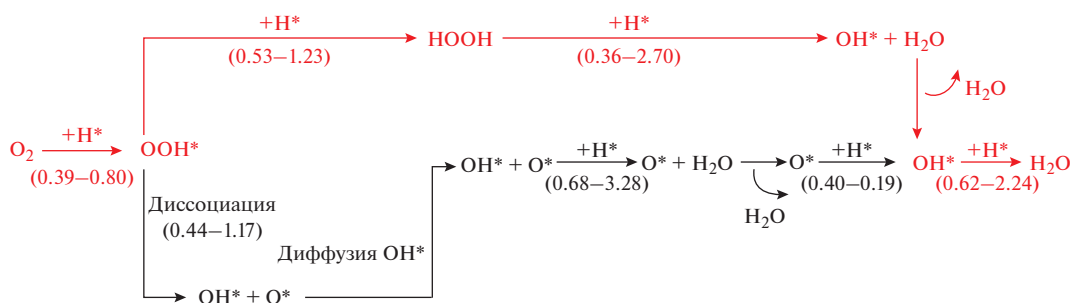


Рис. 6. Предполагаемые механизмы РВК для допированного серой графена. Предпочтительный путь обозначен красными линиями [191].

наностержней Pt на допированном серой ВОГ. Позднее авторы [190] показали, что катализатор PtNW/SG-2 с содержанием серы 1.40 ат. % продемонстрировал лучшие кинетические характеристики — высокую плотность тока обмена и низкую энергию активации РВК. По мнению авторов, носитель с указанным оптимальным содержанием серы способствует формированию Pt с оптимальной структурой и морфологией, что выражается в наибольшей величине ЭАП, активности и стабильности катализатора PtNW/SG-2. При увеличении содержания серы количество графеновых слоев увеличивается, соотношение sp^2/sp^3 -гибридизированного углерода (степень графитизации носителя) уменьшается, а также снижается электропроводность графеновой матрицы и увеличивается ширина запрещенной зоны, что хорошо согласуется с результатами моделирования по ТФП.

Перспективность графена, допированного графитоподобной S, показана в рамках моделирования кинетики РВК на его поверхности [191]. Модельный катализатор представлял собой суперячейку графена 4×4 с одним атомом С, замещенным атомом S (SG_{11}), и оказался устойчивым благодаря сильному взаимодействию между серой и дефектным графеном. Молекула O_2 предпочтительно образует адсорбированные частицы OOH^* совместно с адсорбированным H^* , а активным центром является сам допант. Далее имеют место два возможных пути для РВК в целом: прямая диссоциация OOH^* и гидрирование OOH^* (рис. 6). Реакционные барьеры для лимитирующих стадий обоих предложенных механизмов составляют 0.75 и 0.62 эВ соответственно. Согласно моделированию свободной энергии Гиббса, механизм РВК через гидрирование OOH является предпочтительным, а диссоциация OOH исключается.

В работе [113] ВОГ, допированный серой (S-RGO), был приготовлен с помощью сольвотермического метода, в котором диметилсульфоксид выступал не только в роли растворителя, но и в

качестве источника S. Показано, что синтезированный S-RGO может быть использован в качестве эффективного электрокатализатора РВК, не содержащего металлических наночастиц. В ТЭ с прямым окислением метанола S-RGO продемонстрировал высокую устойчивость к отравлению метанолом и продуктами его анодного окисления, которые проникают в катодную камеру через мембрану благодаря кроссовер-эффекту, а также более высокую стабильность, по сравнению с коммерческим электрокатализатором Pt/C. Похожий материал S-RGO был приготовлен методом тионирования в работе [114]. Данный катализатор представляет собой однослойные графеновые листы с атомами S, инкорпорированными в углеродную структуру графена. Согласно результатам РФЭС, подавляющая доля серы находится в форме тиофена. При испытаниях МЭБ ТЭ с ТПЭ с использованием S-RGO в качестве катодного АС наблюдается низкий начальный потенциал РВК (0.3 В), и предельного значения плотности тока (i_{lim}) достигнуть не удалось, что указывает на невысокую эффективность работы катализатора. Максимальная удельная мощность составила лишь немногим более 1 мВт/см^2 . В работе [107] ВОГ, допированный атомами S (SG), получали путем высокотемпературной обработки ОГ и фенилдисульфида в трубчатой печи в потоке Ag при 1000°C . Осаждение наночастиц Pt на носитель осуществлялось полиольным методом, а биметаллический катализатор Pt-Ni/SG готовили при помощи термической обработки Pt/SG с нитратом никеля и далее подвергали обработке в $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ и повторной термической обработке (Pt-Ni/SG-PHT). Полученный катализатор Pt-Ni/SG-PHT продемонстрировал высокие значения остаточных ЭАП и удельной массовой активности после ускоренного стресс-тестирования (1500 циклов в диапазоне потенциалов 0.05–1.3 В). Необходимо отметить стойкость биметаллических наночастиц к агломерации и растворению благодаря сильному взаимодействию с носителем.

3.1.5. Графеновые материалы, модифицированные атомами фтора. Фторирование углеродных носителей рассматривается в качестве одного из способов повышения их стабильности при использовании в ТЭ с ТПЭ благодаря высокой устойчивости связей С–F к электроокислению [192]. Показано, что фторирование носителя имеет смысл проводить до осаждения наночастиц Pt, так как в противном случае фторирование электрокатализатора с уже нанесенными наночастицами ведет к их деактивации [193]. Фторирование углеродного носителя позволяет связать атомы фтора с атомами углерода с “оборванными” связями, которые наиболее склонны к окислению при работе ТЭ [194].

В работе [195] получение фторированного ВОГ проводилось путем обработки графита в среде IF_7 при 25°C в атмосфере аргона с последующим термическим восстановлением и эксфолиацией. Электрокатализатор Pt/ВОГ–F с содержанием Pt 40 мас. % был синтезирован полиольным методом. Необходимо отметить, что согласно изображениям, полученным методом просвечивающей электронной микроскопии, несмотря на невысокий размер наночастиц Pt, наблюдается высокая степень их агломерации. ЭАП Pt/ВОГ–F оказалась в 2–2.5 раза ниже по сравнению с Pt/ВОГ. Это может объясняться сильными акцепторными свойствами фтора и низкой доступностью поверхности носителя для сорбции прекурсора.

Показано, что фторирование оказало положительное влияние на стабильность структурно-неупорядоченных углеродных носителей (например, углеродных саж), которое можно объяснить взаимодействием атомов углерода с прекурсором фтора и связыванием его вакантных “оборванных” связей с фтором, что привело к существенному повышению стойкости носителей к электроокислению на катоде ТЭ. В случае упорядоченных носителей (таких, как графит и т.п.) фторирование привело к обратному эффекту – созданию структурных дефектов (разрыву С–С-связей) и снижению коррозионной стойкости [193]. Дальнейшие исследования стабильности катализаторов на основе фторированных носителей в составе МЭБ ТЭ с ТПЭ не показали заметного увеличения стабильности катализаторов как по сравнению с нефторированным носителем, так и по сравнению с коммерческим Pt/C при использовании различных протоколов УСТ (“старт/стоп”, при котором основным механизмом деградации является разрушение углеродного носителя или циклическое изменение напряжения, когда основным механизмом является оствальдовское созревание наночастиц Pt). Важно отметить, что предполагаемое увеличение стойкости носителя (отмеченное в работе [193]) не подтвердилось в рамках соответствующего протокола УСТ МЭБ ТЭ с ТПЭ с катализатором на основе фториро-

ванного носителя, что говорит об ограниченной предсказательной силе исследований стабильности катализаторов в жидком электролите [196].

С другой стороны, F является наиболее электроотрицательным элементом (табл. 1), поэтому допирование графена фтором обеспечивает наиболее сильную электронную поляризацию поверхности и, как следствие, высокую электрохимическую активность и стабильность [132], что является полезным при разработке электрокатализаторов РВК, не содержащих металлических наночастиц.

3.1.6. Выводы по разделу. Свойства и характеристики электрокатализаторов РВК и других электрохимических реакций в существенной степени связаны с электроотрицательностью допантов и изменением электронной структуры производных графена (и других УНМ) в результате допирования. Общим для большинства основных допантов (азота, бора, серы и фосфора) является то, что в результате допирования увеличивается дефектность материала, которая при дальнейшем осаждении металлических наночастиц Pt обеспечивает большее число центров нуклеации наночастиц, снижение их размера и степени агломерации. Перераспределение электронной плотности между допантами и соседними атомами углерода обеспечивает формирование активных центров, на которых, в зависимости от направления переноса электронов, могут протекать электрохимические реакции либо адсорбироваться кислородосодержащие частицы. Последнее ведет к повышению толерантности соседних наночастиц Pt к отравлению СО и продуктами окисления спиртов, что безусловно, является полезным для соответствующего типа топливных элементов и катализаторов окисления водорода. В случае элементов с более высокой электроотрицательностью (азот, сера) снижение размера наночастиц Pt сопровождается переносом электронной плотности от носителя к наночастицам, повышая их активность и, что более важно, стабильность в РВК. В отношении различных форм атомов азота можно отметить, что пиррольный и пиридиновый азот могут выступать в качестве центров нуклеации наночастиц.

В ряде работ отмечается возможное повышение активности катализаторов в РВК за счет дополнительных активных центров, в роли которых могут выступать сами допанты (пиридиновый или графитоподобный азот, тиофеновая сера и др.) либо соседние атомы углерода (соседние с внедренными атомами азота или серы). Однако, количественный вклад возможных дополнительных активных центров, образующихся в результате допирования, особенно при работе катализатора в составе МЭБ, требует дальнейшего прояснения.

Исследования, посвященные допированию УНМ атомами F, достаточно редки, а их выводы, особенно в отношении повышения стабильности углеродного носителя – противоречивы. Тем не менее, допирование УНМ фтором также приводит к формированию активных центров, что подробнее рассмотрено в следующем разделе.

3.2. Графеновые материалы, модифицированные двумя элементами

Авторами [197] предложена методика синтеза наноллистов графена с двойным допированием атомами B и N, которая включает одностадийный пиролиз комплекса боран–трет-бутиламина, пропитанного ионами Co. Концентрация атомов B и N составила 7.18 и 7.72 ат. % соответственно. Согласно РФЭС, атомы бора находились в конфигурации BN, BC₃ и частично окисленном состоянии (BN₃, BCO₂ и BC₂O). Массовая активность катализатора на основе наночастиц Pt и допированного носителя в РВК более чем в 2 раза превысила таковую у Pt/C. Высокая стабильность допированного носителя и катализатора на его основе по сравнению с Pt/C подтверждена методом УСТ. Авторы отмечают, что атомы бора (акцепторы электронов) притягивают электроны от соседних атомов углерода, что создает общий положительный заряд и способствует адсорбции PtCl₆²⁻, а атомы азота (доноры электронов) ускоряют его восстановление. Частичный перенос электронов от допированного носителя (атомы азота – доноры электронов) на незаполненные орбитали Pt приводит к более высокой электронной плотности на поверхности Pt и снижению энергии адсорбции O₂. Кроме того, сильное взаимодействие между носителем и Pt сдерживает агрегацию и коалесценцию наночастиц.

Другим перспективным направлением для использования производных графена в качестве носителей электрокатализаторов является анодная реакция в ТЭ с прямым окислением метанола. В работе [57] допированный атомами B и N графен был получен путем двухстадийного высокотемпературного твердофазного отжига (в качестве прекурсоров использовались ОГ, борная кислота и меланин). Атомы B внедряются в допированный азотом графен в конфигурации B–N–C и B–C–O. Средний размер наночастиц Pt у катализатора, полученного на основе модифицированного носителя, составил около 2.3 нм, а сами наночастицы характеризуются более равномерным распределением по поверхности носителя по сравнению с распределением на поверхности сажи. ЭАП катализатора составила 70.6 м²/г, что выше, чем у образца на основе монодопированного азотом графена Pt/NG (61.2 м²/г) и стандартного катализатора PtRu/C (58.5 м²/г). Использование допированно-

го атомами B и N носителя приводит к синергетическому эффекту: атомы B обеспечивают снижение энергии d-орбитали Pt и ускорение РОМ, а атомы N – обеспечивают адсорбцию кислородсодержащих частиц, необходимых для доокисления промежуточных продуктов по бифункциональному механизму. В работе [198] гидротермальным методом удалось получить катализатор реакции электроокисления метанола на основе мелких наночастиц Pt на поверхности графенового аэрогеля, который характеризуется эффективной трехмерной структурой (включающей взаимосвязанные макро- и мезопоры), высокой удельной поверхностью (~360 м²/г), равномерным распределением допантов B и N и наночастиц Pt, а также высокой электропроводностью. Содержание атомов B (B–C₃, B–N и B–C–O) и N (C–N=C, C–N–B, C–N–C и N–C₃) составило 2.0 и 3.3 ат. % соответственно. Влияние атомов-допантов и вышеуказанные свойства носителя позволили достичь высокой активности катализатора в РОМ (пиковое значение плотности тока прямой волны циклической вольтамперограммы в 1 М растворе СН₃ОН оказалось на порядок выше по сравнению с Pt/C), а также стойкости к отравлению. Авторы [199] также отмечают, что взаимодействие Pt и B ответственно за рост активности катализатора в РОМ, а атомы азота – рост стойкости наночастиц Pt к отравлению CO.

УНМ, допированный одновременно атомами B и N, также и сам по себе может выступать в роли электрокатализатора РВК. В частности, в работе [200] рассмотрены неметаллические катализаторы на основе допированных углеродных наноболочек (полых внутри наноструктур в форме цилиндра или шара). Показано, что допирование позволило повысить активность углеродных наноболочек в 8–10 раз, хотя селективность РВК осталась невысокой (среднее число переносимых электронов составило 2.9). Допирование приводит к ускорению стадии переноса первого электрона, а также ускоряет восстановление H₂O₂.

Авторам [201] удалось допировать ВОГ атомами N и S с использованием методов клик-химии. Носитель для наночастиц Pt представляет собой смесь из допированного ВОГ и двустенных нанотрубок (выполняющих функции спейсера и проводящей матрицы). Необходимо отметить, что предложенный метод синтеза в отличие от других не включает в себя стадий высокотемпературной обработки. Полученный катализатор продемонстрировал высокую активность в реакции окисления этанола при низких потенциалах (соответствующих напряжению ТЭ с прямым окислением спиртов) и стойкость к отравлению CO, хотя авторы не уделили внимания ролям каждого из допантов.

В работе [202] показано, что в результате допирования атомами S неактивные атомы углерода, расположенные по соседству с графитоподобным азотом, становятся активными центрами РВК (увеличивается их спиновая плотность), что подтверждается модельными расчетами по ТФП и экспериментальными результатами. В работе [203] в качестве катализатора, не содержащего металлических наночастиц, предложен пористый углеродный лист, допированный серой и азотом, который получен пиролизом полимерных материалов и тиомочевины при 1000°C в атмосфере N₂ с последующей обработкой в мельнице. Полученный катализатор (N,S₁,S₂-CM1000-b) продемонстрировал высокую активность в РВК в 0.1 М растворе HClO₄, что выражается в высоком значении потенциала полуволны ($E_{1/2}$) – 0.75 В. Азот главным образом присутствовал в пиридиновой, графитоподобной форме и в форме N-оксида, а около 2/3 атомов S – в форме C–S–C (тиофен), которая также может служить активным центром РВК [204]. Нужно отметить, что обработка в мельнице способствует трансформации изначально сферической структуры материала после синтеза в листовую с увеличением числа активных центров тиофена. С другой стороны, авторы [205] отмечают, что высокая активность в РВК спирально раскрытых МУНТ, допированных одновременно атомами N и S, отчасти связана с высокой концентрацией азота в пиридиновой форме (~6 ат. % в лучшем образце). Атомы S, напротив, присутствуют в концентрации не более 1 ат. % в окисленной или элементной форме и способствуют формированию именно пиридиновых функциональных групп преимущественно на краях поликристаллической углеродной структуры, которая также вносит существенный вклад в активность материала. В работе [206] показано, что за высокую активность допированного углеродного 3D аэрогеля отвечают активные центры N–S–C, формирующиеся за счет краевых тиофеновых S-групп, графитоподобного N и пентагональных дефектов. Полученный материал отличается высокой активностью и стабильностью в РВК как в кислом, так и в щелочном электролите. Среднее число перенесенных электронов составило около 4, а выход H₂O₂ не превысил 3%.

Как отмечалось выше, одной из активно разрабатываемых альтернатив традиционным катализаторам РВК на основе Pt являются композиты на основе Fe и допированных углеродных носителей [207]. Активность таких катализаторов на основе Fe определяется содержанием азота в пиридиновой и графитоподобной форме, а также наличием активных центров Fe–N₄ [208]. В [108] получен катализатор РВК на основе графена, допированного азотом и серой, и инкапсулированных наночастиц железа (Fe–NSG). Максимальная

удельная мощность ТЭ с ТПЭ с Fe–NSG в качестве катодного катализатора при 80°C составила 225 мВт/см². Показано, что оптимальное содержание атомов S способствует подавлению процесса образования карбида железа и формированию центров Fe–N₄, активных в РВК. По мнению авторов [209], внедрение атомов S в форме тиофена приводит к снижению локализации электронов вокруг центров Fe и, соответственно, усиливают их взаимодействие с кислородсодержащими частицами, и способствуют более быстрому протеканию РВК по 4-электронному механизму. Авторы [210] путем пиролиза поли(3,4-этилендиокситиофен)а в атмосфере Ag при 800–1000°C (2 стадии пиролиза, разделенных отмывкой в растворе 0.5 М H₂SO₄) получили свернутый графеновый материал с активными центрами C–S и Fe–S, который характеризуется высокой активностью в РВК как в кислой, так и в щелочной среде. Удельная мощность водородно-кислородного ТЭ с ТПЭ на основе полученного катодного катализатора достигает 345 мВт/см² при 60°C. Позднее авторам удалось путем пиролиза *in situ*-сформированного поли(3,4-этилендиокситиофен)а в присутствии УНТ и меланина в аналогичных условиях получить “листовой” активный материал, характеризующийся наличием большого числа различных активных центров: Fe–S, Fe–N, Fe–N_x, графитоподобного азота, тиофена и др., которые ответственны за высокую активность катализатора в РВК. Роль УНТ заключается в предотвращении агрегации наноллистов, поскольку нанотрубки выступают в роли спейсеров между наноллистами и обеспечивают высокую удельную поверхность материала (до 1645 м²/г). При этом максимальная мощность МЭБ ТЭ с ТПЭ с катодным АС на основе полученного катализатора PMSNT-900 составила 500 мВт/см² при плотности тока ок. 1.6 А/см². Также необходимо отметить, что механизм протекания РВК на PMSNT-900 и Pt/C практически одинаков, о чем свидетельствуют близкие значения тафелевского наклона – 74 и 76 мВ/дек., соответственно, и невысокая доля выделяющегося H₂O₂ [211].

В работе [120] мезопористый углерод (МУ), допированный атомами N и S, был получен методом пиролиза различных прекурсоров, в частности таких, как 1,10-фенантролин (N–MC-1), карбазол (N–MC-2), фенотиазин (N,S–MC-1), дибензотиофен (S–MC-1), индигокармин (N,S–MC-2) и фенантрен (MC). Полученные катализаторы представляют собой наночастицы круглой формы с диаметром пор 3.6–4.1 нм, удельной площадью поверхности (определенной по методу Брунауэра, Эммета и Теллера) от 409 до 1103 м²/г. Содержание N и S в них варьировалось в диапазоне 3–8 и 0.6–14 мас. % соответственно. Исследование влияния температуры пиролиза на физико-

химические свойства полученных катализаторов показали, что с ростом температуры пиролиза в их составе обнаруживаются в основном наиболее термодинамически стабильные пиридиновая и графитоподобная формы N и тиофеновая форма S. В кислой среде N–MC проявили наиболее высокую активность в РВК (следует отметить, что N–MC-1 и N–MC-2 содержат в своем составе 0.6–1.6 мас. % S, а увеличение концентрации S (до 4–13.8 мас. % в случае N,S–MC и S–MC) приводило к заметному снижению активности катализатора в РВК (вплоть до наименьшей в случае S–MC). Авторы предполагают, что высокая концентрация атомов серы приводит к плохой смачиваемости электрода, снижению площади поверхности тройного контакта (поверхность соприкосновения между активными центрами, ионным и электронным проводниками в активном слое, “triple phase boundary” [212]) и сильному замедлению транспорта протонов. Также необходимо отметить, что РВК на полученных катализаторах преимущественно протекает по 2-электронному механизму, когда основным продуктом является H_2O_2 .

Более поздняя работа авторов [121] посвящена катализатору на основе наночастиц Pt, осажденных на допированный МУ (N,S–MC), который был получен с использованием фенотиазина в качестве прекурсора серы. Благодаря наличию микро- и мезопор поверхность допированных носителей составила 855–1183 м²/г. Наночастицы Pt наносили путем твердофазного восстановления ацетилацетоната Pt в потоке N_2/H_2 . Величина ЭАП катализаторов Pt/N,S–MC, Pt/N–MC и Pt/S–MC составила 28.7, 69.1 и 64.1 м²/г Pt, соответственно, что уступает коммерческому катализатору фирмы ТКК (79.83 м²/г Pt). Такое различие авторы объясняют несколькими факторами, в числе которых низкая проводимость допированных носителей (около 300 мСм/м, что почти на порядок уступает проводимости углеродной сажи, которая составляет 3970 мСм/м), более высокий размер наночастиц и их сильная агломерация, а также предполагаемая потеря части частиц в микропорах. При этом массовая активность образца Pt/N,S–MC в РВК составила 24.3 А/г Pt, что существенно ниже по сравнению с Pt/S–MC (77.4 А/г Pt), Pt/C (76.4 А/г Pt) и Pt/N–MC (59.4 А/г Pt). Необходимо отметить, что с ростом содержания серы уменьшается размер наночастиц Pt и растет активность катализатора в РВК. С другой стороны, тестирование наиболее активного образца, допированного атомами S, в составе МЭБ ТЭ продемонстрировало, что выигрыш в активности оказался нивелирован возрастшими омическими и транспортными потерями. Применение ТФП позволило проанализировать как атомы N и S влияют на зарождение и рост наночастиц Pt на углеродной матрице (суперячейка гра-

фена 4 × 4). Во всех случаях, когда в рамках моделирования в суперячейке графена размещается единичный дефект (единичное внедрение в структуру графена атомов азота или серы – графитоподобный, пиридиновый, пиррольный азот или тиофен) энергия взаимодействия Pt и носителя росла в следующем порядке: пиррольный N > графитоподобный N > S-тиофен > пиридиновый N > графен. Предсказано более слабое взаимодействие и меньшая стабилизация зародыша Pt на поверхности, допированной одновременно пиррольным N- и S-тиофеном, которое хорошо согласуется с почти двукратным ростом среднего размера наночастиц Pt в Pt/N,S–MC – с 1.8 до 3.5 нм по сравнению с Pt/S–MC. Энергия взаимодействия Pt с носителем и ее стабилизация снижаются при сближении двух дефектов (N и S). Кроме того, атомы S являются более предпочтительными центрами закрепления Pt, что связано с их электрон-донорной природой и переносом электронов на атомы Pt.

В работе [60] в одностадийном и достаточно экологичном процессе удалось получить пористый углерод, допированный атомами N и S (около 7 и 1.7 ат. %, соответственно), который отличается высокой удельной поверхностью – 1424 м²/г и продемонстрировал высокие удельные характеристики при исследовании в жидком электролите. Попытки использовать полученный допированный материал в качестве катализатора непосредственно в МЭБ ТЭ оказались неудачными (максимальная удельная мощность такого МЭБ не превысила 20 мВт/см² при 60°C) в силу высоких транспортных ограничений и невысокой степени использования активных центров (в структуре полученного материала преобладают микро- и мезопоры размером 0.6–2 нм). Однако он положительно проявил себя в качестве носителя наночастиц Pt. Максимальная удельная мощность МЭБ водород-кислородного ТЭ с ТПЭ на основе полученного катализатора составила в тех же условиях 518 мВт/см², что на 20% выше по сравнению с МЭБ на основе коммерческого Pt/C при невысоком содержании Pt – всего 0.2 мг Pt/см² на катоде (0.3 мг Pt/см² в МЭБ в целом). Структурные характеристики коммерческого эталонного катализатора (как и его марку) для анализа их вклада в различие характеристик авторы не привели.

В [93] авторы показали, что дополнительное допирование графена атомами S способствует увеличению концентрации атомов P, внедренных в структуру графена, с 1.9 до 4.6 ат. %, а результаты исследований методом РФЭС указывают на наличие связей C–P, т.е. успешное внедрение атомов P в структуру носителя. Такой подход способствует более равномерному распределению наночастиц Pt, усилению их взаимодействия с носителем и увеличению доли Pt в металличе-

ском состоянии. В частности, расчеты по ТФП показали, что изменения в плотности заряда, вызванные одновременным присутствием атомов S и P, способствуют формированию большего числа связей Pt–C и более сильному взаимодействию Pt и носителя. Удельная поверхность допированных носителей достигает 336.1 м²/г, а размер пор лежит в диапазоне 0–30 нм (размер большей части которых близок к 5 нм). Полученный катализатор на основе носителя, допированного атомами P и S одновременно (Pt/SPG), продемонстрировал более высокую величину ЭАП (70.2 м²/г) и более высокую активность (пиковое значение плотности тока прямой волны циклической вольтамперограммы в 0.5 М растворе метанола – 1127 А/г Pt) в РОМ, по сравнению с образцом на основе P-допированного (61 м²/г и 685 А/г Pt, соответственно), S-допированного (57 м²/г и 609 А/г Pt, соответственно) и недопированного (53 м²/г и 409 А/г Pt, соответственно) гетероатомами носителя. Кроме того, Pt/SPG характеризуется более высокой стабильностью и толерантностью к отравлению СО. Позднее авторы [213] предложили простой сольвотермальный метод получения электрокатализатора РОМ на основе S,P-допированного графена Pt/3D-SPG, который характеризуется развитой 3D пористой структурой, способствующей формированию мелких и равномерно распределенных наночастиц Pt и улучшению массопереноса реагентов и продуктов РОМ в каталитическом слое на его основе.

В работе [214] показано, что одновременное допирование атомами N и F углеродных нановолокон (УНВ) (пиролиз смеси C₆H₃N₆, NH₄F и УНВ) ведет к их трансформации в графеновые листы с большим числом краевых активных центров, доступных для адсорбции и восстановления O₂. За сравнительно высокую активность полученного материала в РВК (по сравнению с монодопированными УНВ) отвечают азот в пиридиновой и графитовой конфигурации, а также семиполярные связи С–F (концентрация атомов F и N составила 1.1 и 13 ат. %, соответственно). Максимальная удельная мощность МЭБ водород-кислородного ТЭ с ТПЭ на основе полученного N,F-допированного УНМ в качестве катодного АС и мембраны Nafion 212 составила 165 мВт/см² при плотности тока 850 мА/см², температуре 80°С и давлении 2 бара.

Авторами [215] разработан катализатор РВК на основе пористого углерода, допированного атомами N и F, полученного пиролизом и механической обработкой кофейной гуаши. Допирование атомами F индуцирует возникновение открытых краевых дефектов, увеличивающих разупорядоченность УНМ, а присутствие в углеродной структуре различных функциональных групп

(азот в различных конфигурациях, а также ионные и семиполярные связи С–F) приводят к сильной поляризации С–С-связей, перераспределению заряда и высокой спиновой плотности на поверхности материала. Допированные образцы характеризуются развитой мезопористой структурой со средним размером пор в диапазоне 3.2–6.2 нм и удельной поверхностью до 950 м²/г (УНМ, допированный атомами N и F). Согласно исследованиям, проведенным в жидком электролите, указанный допированный пористый углерод характеризуется сравнимой с коммерческим Pt/C (20% Pt) катализатором удельной активностью, более высокой стабильностью и толерантностью к СО и СН₃ОН. Необходимо отметить, что выход H₂O₂ при потенциалах <0.6 В значительно выше такового у Pt/C и составляет 0.5–4%. Максимальная удельная мощность МЭБ ТЭ с ТПЭ на основе допированного пористого углерода составила ок. 45 мВт/см² (мембрана Nafion 212, 80°С, H₂/O₂), что существенно уступает таковой у МЭБ ТЭ с ТПЭ на основе коммерческого платинового катализатора, что, по-видимому, связано с несбалансированными составом и структурой АС.

Позднее в работе [216] авторы использовали рассмотренные выше N,F-УНВ в качестве высокостабильного носителя в катализаторах Pt/N,F-УНВ также для применения на катоде ТЭ с ТПЭ. Хорошее распределение и взаимодействие частиц Pt с носителем способствуют увеличению ЭАП и активности электрокатализатора в РВК. Максимальная удельная мощность МЭБ водород-кислородного ТЭ с ТПЭ с Pt/NF-GNF в качестве катодного электрокатализатора достигает 867 мВт/см² при 70°С с минимальной загрузкой Pt – около 0.1 мг/см². Фторирование графитовых нановолокон обеспечивает возникновение С–F-связей, которые изменяют электронную плотность окружающих атомов углерода, а также увеличивают термическую и электрохимическую стабильность наночастиц Pt в условиях работы ТЭ. В частности, снижение ЭАП катализаторов Pt/C, Pt/N-УНВ и Pt/N,F-УНВ в результате УСТ (10000 вольтамперометрических циклов в диапазоне потенциалов 0–1.05 В) составило 67, 29 и 12%, соответственно.

Подводя итоги, можно отметить, что допирование производных графена и других УНМ одновременно несколькими элементами позволяет: 1) сформировать большое число структурных дефектов и, соответственно, активных центров; 2) обеспечить эффективное окисления спиртов (в частности, метанола) по бифункциональному механизму и 3) повысить стабильность наночастиц Pt за счет перераспределения электронной плотности на поверхности катализатора. Полученные активные центры (например, пиридиновый и графитоподобный азот, сера в тиофеновой

форме и др.) в зависимости от типа допантов и их сочетания обеспечивают лучшую дисперсию и снижение размера наночастиц Pt, сами могут выступать в роли активных центров РВК (В/Н, N/P, P/S, N/F, противоречивые результаты в отношении N/S), окисления (дегидрирования) метанола или способствуют окислению промежуточных продуктов РОМ по бифункциональному механизму. Необходимо отметить, что одновременное использование допантов-доноров и допантов-акцепторов электронов позволяет достичь синергетического эффекта, особенно в РОМ, в случае как катализаторов на основе Pt, так и катализаторов, не содержащих металлических наночастиц. В частности, в случае катализаторов на основе наночастиц Pt одновременное сочетание электрон-донорного и электрон-акцепторного допанта (например, N и В) позволяет нарушить электронейтральность носителя с sp^2 -структурой и облегчить хемосорбцию O_2 , а также обеспечить высокое число структурных дефектов для равномерного закрепления наночастиц Pt. В случае реакций окисления спиртов: электронакцепторный допант обеспечивает повышение активности активного центра Pt, а электрон-донорный – доокисление промежуточных продуктов по бифункциональному механизму.

3.3. Графеновые материалы, модифицированные тремя элементами

В работе [105] показан синергетический эффект от использования пористого углерода, допированного азотом, серой и фтором. Пиролиз сульфонируемого полианилина, нанесенного на углеродную сажу Ketjenblack (KB) в атмосфере NH_4F , позволяет обеспечить одновременное допирование углеродного носителя атомами N, S и F (N–S–F/KB). Показано, что допирование атомами N, S и F приводит к увеличению поляризации/спиновой плотности поверхности и числа активных центров, что выражается в высокой удельной активности катализатора, сравнимой с активностью коммерческого образца Pt/C. Высокое число активных центров подтверждается увеличением значения соотношения I_D/I_G , характеризующего степень дефектности (разупорядоченности) sp^2 -структуры, полученного методом рамановской спектроскопии. Причем допирование атомами F также приводит к росту значения I_D/I_G с 1.07 (N–S/KB) до 1.13 (N–S–F/KB), а атомы F образуют ионные и полуионные связи с углеродом, которые способствуют росту активности углеродного материала в РВК в отличие от ковалентных связей [217]. Важно отметить высокую стабильность полученных неметаллических катализаторов в РВК как в кислой, так и в щелочной среде, которая превосходит таковую у Pt/C по ре-

зультатам ускоренного стресс-тестирования в жидком электролите.

Авторами [218] предложен простой и дешевый метод получения МУ, допированного атомами N, S, и P (NPSpC), путем пиролиза ($900^\circ C$, атмосфера N_2) металл-органической каркасной структуры ZIF-8 после его предварительной обработки раствором фитата натрия и додецилмеркаптаном. Полученный материал характеризуется высокой удельной поверхностью ($1641 \text{ м}^2/\text{г}$), мезопористой структурой (преобладают поры с размером около 3–4 нм) и высокой активностью в РВК в щелочных, нейтральных и кислых растворах. В частности, его активность в насыщенном O_2 0.5 M растворе H_2SO_4 ($E_{1/2} = 0.757 \text{ В}$, $i_{lim} \approx 5.0 \text{ мА}/\text{см}^2$) сравнима с активностью Pt/C ($E_{1/2} = 0.788 \text{ В}$, $i_{lim} \approx 5.5 \text{ мА}/\text{см}^2$). Кроме того, РВК протекает на NPSpC по четырехэлектронному механизму, что подтверждается результатами измерений на вращающемся дисковом электроде с кольцом ($n = 3.68\text{--}3.87$), а выход HO_2^- составил менее 6.2%, что сравнимо со значениями для Pt/C ($n = 3.91$, выход HO_2^- – менее 4.1%). В работе [219] рассмотрено влияние атомов S на свойства N,P-допированного пористого углерода. Активность катализатора, допированного атомами N, P и S, оказалась существенно выше по сравнению с N,P-допированным образцом и коррелирует с соотношением S_{red}/S_{ox} , где S_{red} соответствует конфигурациям $-C-S-C-$ и $-C=S-$. Указанные конфигурации атомов серы играют ключевую роль в перераспределении спиновой плотности соседних атомов углерода и снижении энергии адсорбции O_2 .

В заключение можно сделать вывод, что использование большего числа допантов, по-видимому, может быть востребовано в случае катализаторов, не содержащих металлических наночастиц. Это позволяет сформировать дополнительные активные центры за счет более сильной поляризации поверхности. Необходимо отметить, что во многих работах не уделяется достаточно внимания роли допантов и физико-химическим характеристикам полученных материалов, которые в существенной степени определяют как характеристики собственно катализаторов, так и электродов на их основе в составе ТЭ с ТПЭ. Исследования характеристик ТЭ с ТПЭ на основе таких материалов не рассматривались.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Традиционные углеродные носители электрокатализаторов для ТЭ с ТПЭ, такие как углеродные сажи, обладают целым рядом недостатков, важнейшим из которых является недостаточно высокая стабильность. Благодаря преобладанию sp^2 -гибридизированной углеродной структуры,

стабильность ближайших аналогов графена и его производных достаточно высока, и эти материалы рассматриваются в качестве альтернативных носителей. Однако базальная поверхность графена инертна и не имеет достаточно дефектов, которые могли бы выступать в качестве активных центров электрохимических реакций или зарождения наночастиц. Допирование УНМ любыми гетероатомами (главным образом, В, N, S или Р) позволяет нарушить электронейтральность поверхности и перераспределить электронную плотность.

В отношении катализаторов на основе активных металлических наночастиц и модифицированных гетероатомами УНМ анализ рассмотренных публикаций показывает, что последние выступают не только как электропроводный носитель, но и оказывают существенное влияние на морфологию, структуру и электронную конфигурацию активных наночастиц и, следовательно, их активность и стабильность в электрохимических реакциях. При этом основное внимание исследователей сосредоточено на влиянии допантов на механизм реакций (РВК, РОМ, окисление водорода) и активность катализаторов в этих реакциях. Действительно, за счет вышеуказанных причин применение графеновых носителей, модифицированных любыми допантами, способствует росту активности и стабильности катализаторов, хотя механизм действия электродонорных и электроакцепторных допантов несколько различен. Общим является то, что допирование любыми из рассмотренных гетероатомов способствует формированию большого числа структурных дефектов для равномерного закрепления и стабилизации мелких наночастиц Pt. При этом в отношении допантов-доноров электронов (N и S) убедительно показано их положительное влияние на активность и стабильность наночастиц Pt за счет переноса электронной плотности от носителя к наночастицам, а роль допантов-акцепторов ограничена влиянием на морфологию наночастиц. Наиболее предпочтительным является одновременное допирование допантом-акцептором и допантом-донором электронов, поскольку это позволяет одновременно обеспечить равномерное распределение наночастиц при их минимальном размере, а также высокой активности и стабильности. Еще более полезным двойное допирование оказывается в случае катализаторов реакций окисления спиртов, поскольку наличие допанта-донора и допанта-акцептора электронов вблизи активного центра Pt обеспечивает высокую скорость и эффективность реакции окисления спиртов по бифункциональному механизму.

Вместе с тем, лишь немногие катализаторы были исследованы в составе МЭБ ТЭ. Более того, зачастую не уделяется достаточно внимания физико-химическим характеристикам полученных

материалов, которые в существенной степени определяют как некоторые показатели собственно катализаторов (активность), так и электродов на их основе в составе ТЭ с ТПЭ. Это затрудняет анализ приводимых результатов и ставит под сомнение перспективность использования разработанных материалов в составе реальных устройств. Непосредственное влияние носителей допированных гетероатомами (особенно если их несколько) на производительность, ресурсные характеристики и механизмы деградации в различных режимах работы ТЭ с ТПЭ остается малоизученным.

Также сохраняется потребность в дополнительных усилиях научного сообщества, направленных на разработку таких методов получения допированных графеновых материалов (и УНМ в целом), которые были бы экологичными, легко масштабируемыми, дешевыми и одновременно позволили бы контролировать концентрацию, вид (функциональные группы) и распределение гетероатомов в носителе.

Отдельно необходимо остановиться на неплатиновых катализаторах (M/N/C) и катализаторах, не содержащих металлических наночастиц. Модифицированные графеновые наноматериалы также сами могут выступать в роли катализаторов электрохимических реакций, таких как реакции окисления спиртов, водорода или РВК. Допирование УНМ гетероатомами, главным образом двойное (B-N, S-N и др.) и тройное (N-S-F, N-S-P и др.), способно существенно повысить удельную активность и селективность УНМ. Неплатиновые катализаторы (например, M/N/C-катализаторы) и катализаторы РВК, не содержащие металлических наночастиц, при переходе от модельных исследований в жидком электролите к формированию МЭБ характеризуются специфическими для них трудностями: удельная концентрация активных центров все равно оказывается невысокой и сохраняется необходимость в высоких нагрузках катализатора. Это ведет к росту толщины АС и существенным транспортным ограничениям. Поэтому важно уделять внимание не только разработке катализаторов как таковых, но и оптимизации состава и структуры МЭБ с точки зрения организации в нем оптимального баланса всех потоков, включая диффузию кислорода, водный баланс, перенос заряда и теплоты. В частности, простым и перспективным вспомогательным подходом может быть введение каталитически неактивных функциональных добавок (ВОГ, МУНТ, УНВ) в АС. Традиционные методы формирования МЭБ ТЭ с ТПЭ приводят к нарушению пористой структуры АС, снижению его удельной поверхности и числа активных центров в результате воздействия высокого давления и температуры. Это делает их неподходящими для формирования АС на основе

неплатиновых катализаторов и катализаторов, не содержащих металлических наночастиц. По-видимому, для достижения высокой эффективности МЭБ на их основе стоит рассмотреть альтернативные методы формирования МЭБ, такие как, например, самосвязывание МЭБ [220], прямое нанесение мембраны [221] и др.

Необходимо отметить, что совокупность рассмотренных в статье работ позволяет сделать вывод, что допирование УНМ **любым** из рассмотренных гетероатомов приводит к перераспределению электронной плотности на поверхности УНМ и, с высокой вероятностью, приведет к увеличению активности самого материала, снижению размера осаждаемых на его поверхности наночастиц и т.д. В этой связи можно отметить тенденцию последних лет, состоящую в росте числа исследований, в которых “фиксируется” ожидаемое увеличение электрокаталитической активности полученных материалов, но отсутствует должный анализ причин и закономерностей этого эффекта. На это в ироничной манере указали авторы самой читаемой в 2020 г. статьи журнала ACS Nano [222]. Ученым следует избегать избыточного исследования всех возможных вариантов допирования графена в погоне за числом публикаций и их цитируемостью, получая вполне ожидаемые результаты. Такие усилия вряд ли позволят существенно продвинуться в данном направлении.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-53-53025, а также частично в рамках проекта “Модифицированные углеродные наноматериалы для электродов топливных элементов с твердым полимерным электролитом” при поддержке гранта НИУ “МЭИ” на реализацию программ научных исследований “Энергетика”, “Электроника, радиотехника и ИТ” и “Технологии индустрии 4.0 для промышленности и робототехника” в 2020–2022 гг.”

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang, Y., Ruiz Diaz, D.F., Chen, K.S., Wang, Z., and Adroher, X.C., Materials, technological status, and fundamentals of PEM fuel cells – A review, *Mater. Today*, 2020, vol. 32, p. 178.
2. Zhang, S., Yuan, X.-Z., Hin, J.N.C., Wang, H., Friedrich, K.A., and Schulze, M., A review of platinum-based catalyst layer degradation in proton exchange membrane fuel cells, *J. Power Sources*, 2009, vol. 194, p. 588.
3. Danilov, M.O., Dovbeshko, G.I., Rusetskyi, I.A., Pekhnyo, V.I., Nikolenko, A.S., and Kolbasov, G.Y., Partially unzipped multi-walled carbon nanotubes – promising material for oxygen electrodes of fuel cells, *Appl. Phys. A*, 2020, vol. 126, p. 764.
4. Mohideen, M.M., Liu, Y., and Ramakrishna, S., Recent progress of carbon dots and carbon nanotubes applied in oxygen reduction reaction of fuel cell for transportation, *Appl. Energy*, 2020, vol. 257, p. 114027.
5. Wang, Y., Li, G., Jin, J., and Yang, S., Hollow porous carbon nanofibers as novel support for platinum-based oxygen reduction reaction electrocatalysts, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2017, vol. 42, p. 5938.
6. Antolini, E., Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts, *Appl. Catal. B Environ.*, 2009, vol. 88, p. 1.
7. Antolini, E., Graphene as a new carbon support for low-temperature fuel cell catalysts, *Appl. Catal. B Environ.*, 2012, vol. 123–124, p. 52.
8. Hossain, S., Abdalla, A.M., Suhaili, S.B.H., Kamal, I., Shaikh, S.P.S., Dawood, M.K., and Azad, A.K., Nanostructured graphene materials utilization in fuel cells and batteries: A review, *J. Energy Storage*, 2020, vol. 29, p. 101386.
9. Baskakov, S.A., Baskakova, Y.V., Kalmykova, D.S., Komarov, B.A., Krasnikova, S.S., and Shul'ga, Y.M., Comparison of the Electrode Properties of Graphene Oxides Reduced Chemically, Thermally, or via Microwave Irradiation, *Inorg. Mater.*, 2021, vol. 57, p. 262.
10. Rabchinskii, M.K., Ryzhkov, S.A., Kirilenko, D.A., Ulin, N.V., Baidakova, M.V., Shnitov, V.V., Pavlov, S.I., Chumakov, R.G., Stolyarova, D.Y., Besedina, N.A., Shvidchenko, A.V., Potorochin, D.V., Roth, F., Smirnov, D.A., Gudkov, M.V., Brzhezinskaya, M., Lebedev, O.I., Melnikov, V.P., and Brunkov, P.N., From graphene oxide towards aminated graphene: facile synthesis, its structure and electronic properties, *Sci. Rep.*, 2020, vol. 10, p. 6902.
11. Кулакова, И.И., Лисичкин, Г.В. Химическое модифицирование графена. *Журн. общей химии*. 2020. Т. 90. С. 1601. [Kulakova, I.I. and Lisichkin, G.V., Chemical Modification of Graphene, *Russ. J. Gen. Chem.*, 2020, vol. 90, p. 1921.]
12. Chandran, P., Ghosh, A., and Ramaprabhu, S., High-performance Platinum-free oxygen reduction reaction and hydrogen oxidation reaction catalyst in polymer electrolyte membrane fuel cell, *Sci. Rep.*, 2018, vol. 8, p. 3591.
13. Feng, L., Qin, Z., Huang, Y., Peng, K., Wang, F., Yan, Y., and Chen, Y., Boron-, sulfur-, and phosphorus-doped graphene for environmental applications, *Sci. Total Environ.*, 2020, vol. 698, p. 134239.
14. Pushkarev, A.S., Pushkareva, I.V., Grigoriev, S.A., Kalinichenko, V.N., Presniakov, M.Y., and Fateev, V.N., Electrocatalytic layers modified by reduced graphene oxide for PEM fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2015, vol. 40, p. 14492.
15. Григорьев, С.А., Пушкарев, А.С., Калиниченко, В.Н., Пушкарева, И.В., Пресняков, М.Ю., Фатеев, В.Н. Электродокаталитические слои на основе восстановленного оксида графена для приготовления низкотемпературных топливных. *Кинетика и ка-*

- матриц.* 2015. Т. 56. С. 698. [Grigor'ev, S.A., Pushkarev, A.S., Kalinichenko, V.N., Pushkareva, I.V., Presnyakov, M.Y., and Fateev, V.N., Electrocatalytic layers based on reduced graphene oxide for fabrication of low-temperature fuel cells, *Kinet. Catal.*, 2015, vol. 56, p. 689.]
16. Baranov, I.E., Nikolaev, I.I., Pushkarev, A.S., Pushkareva, I.V., Kalinnikov, A.A., and Fateev, V.N., Numerical Modeling of Polymer Electrolyte Fuel Cell Catalyst Layer with Different Carbon Supports, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2018, vol. 13, p. 8673.
 17. Sung, C.-C., Liu, C.-Y., and Cheng, C.C.J., Durability improvement at high current density by graphene networks on PEM fuel cell, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2014, vol. 39, p. 11706.
 18. Pushkarev, A.S., Solovyev, M.A., Grigoriev, S.A., Pushkareva, I.V., Voloshin, Y.Z., Chornenka, N.V., Belov, A.S., Millet, P., Kalinichenko, V.N., and Dedov, A.G., Electrocatalytic hydrogen production using the designed hexaphenanthrene iron, cobalt and ruthenium(II) cage complexes as cathode (pre)catalysts immobilized on carbonaceous substrates, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2020, vol. 45. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.02.098>
 19. Pushkarev, A.S., Pushkareva, I.V., Solovyev, M.A., Grigoriev, S.A., Voloshin, Y.Z., Chornenka, N.V., Belov, A.S., Millet, P., Antuch, M., Kalinichenko, V.N., and Dedov, A.G., Polyaromatic-terminated iron(ii) clathrochelates as electrocatalysts for efficient hydrogen production in water electrolysis cells with polymer electrolyte membrane, *Mendeleev Commun.*, 2021, vol. 31, p. 20.
 20. Kuriganova, A.B., Leontyev, I.N., Maslova, O.A., and Smirnova, N.V., Electrochemically synthesized Pt-based catalysts with different carbon supports for proton exchange membrane fuel cell applications, *Mendeleev Commun.*, 2018, vol. 28, p. 444.
 21. Su, H. and Hu, Y.H., Recent advances in graphene-based materials for fuel cell applications, *Energy Sci. Eng.*, 2021, vol. 9, p. 958.
 22. Калининков, А.А., Островский, С.В., Порембский, В.И., Пушкарев, А.С., Фатеев, В.Н. Исследование электрохимического кислородного насоса на основе твердого полимерного электролита. *Журн. прикл. химии.* 2018. Т. 91. С. 798. [Kalinnikov, A.A., Ostrovskii, S.V., Porembskii, V.I., Pushkarev, A.S., and Fateev, V.N., Study of the Electrochemical Oxygen Pump Based on Solid Polymer Electrolyte, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2018, vol. 91, p. 927.]
 23. Пушкарев, А.С., Пушкарева, И.В., Соловьев, М.А., Бутрим, С.И., Григорьев, С.А. Исследование кислородного концентратора с твердым полимерным электролитом с наноструктурными катализаторами на основе гидрофобизированного носителя. *Рос. нанотехнологии.* 2020. Т. 15. С. 106. [Pushkarev, A.S., Pushkareva, I.V., Solovyev, M.A., Butrim, S.I., and Grigoriev, S.A., The Study of the Solid Polymer Electrolyte Oxygen Concentrator with Nanostructural Catalysts Based on Hydrophobized Support, *Nanotechnol. Russ.*, 2020, vol. 15, p. 785.]
 24. Pushkareva, I.V., Pushkarev, A.S., Kalinichenko, V.N., Chumakov, R.G., Soloviev, M.A., Liang, Y., Millet, P., and Grigoriev, S.A., Reduced Graphene Oxide-Supported Pt-Based Catalysts for PEM Fuel Cells with Enhanced Activity and Stability, *Catalysts*, 2021, vol. 11, p. 256.
 25. Campisi, S., Chan-Thaw, C., and Villa, A., Understanding Heteroatom-Mediated Metal-Support Interactions in Functionalized Carbons: A Perspective Review, *Appl. Sci.*, 2018, vol. 8, p. 1159.
 26. van Deelen, T.W., Hernández Mejía, C., and de Jong, K.P., Control of metal-support interactions in heterogeneous catalysts to enhance activity and selectivity, *Nat. Catal.*, 2019, vol. 2, p. 955.
 27. Baranov, I.E., Porembskii, V.I., Lyutikova, E.K., Nikolaev, I.I., Markelov, V.V., Alekseeva, O.K., Ostrovskii, S.V., Kalinnikov, A.A., Akelkina, S.V., Pushkarev, A.S., Solovyev, M.A., Pushkareva, I.V., and Fateev, V.N., Comparative study of Pt-based catalysts supported on various carbon supports for solid polymer electrolyte electrochemical systems, *Chem. Probl.*, 2019, vol. 17, p. 489.
 28. Pak Hoe, L., Boaventura, M., Lagarteira, T., Kee Shyuan, L., and Mendes, A., Polyol synthesis of reduced graphene oxide supported platinum electrocatalysts for fuel cells: Effect of Pt precursor, support oxidation level and pH, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2018, vol. 43, p. 16998.
 29. Şanlı, L.I., Bayram, V., Yazar, B., Ghobadi, S., and Gürsel, S.A., Development of graphene supported platinum nanoparticles for polymer electrolyte membrane fuel cells: Effect of support type and impregnation-reduction methods, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2016, vol. 41, p. 3414.
 30. Yazici, M.S., Azder, M.A., Salihoglu, O., and Boyaci San, F.G., Ultralow Pt loading on CVD graphene for acid electrolytes and PEM fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2018, vol. 43, p. 18572.
 31. Gouse Peera, S., Kwon, H.-J., Lee, T.G., and Husain, A.M., Heteroatom- and metalloid-doped carbon catalysts for oxygen reduction reaction: a mini-review, *Ionics (Kiel)*, 2020, vol. 26, p. 1563.
 32. Akula, S. and Sahu, A.K., Structurally Modulated Graphitic Carbon Nanofiber and Heteroatom (N,F) Engineering toward Metal-Free ORR Electrocatalysts for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, vol. 12, p. 11438.
 33. Sibul, R., Kibena-Pöldsepp, E., Ratso, S., Kook, M., Sougrati, M.T., Käärik, M., Merisalu, M., Aruväli, J., Paiste, P., Treshchalov, A., Leis, J., Kisand, V., Sammelselg, V., Holdcroft, S., Jaouen, F., and Tammeveski, K., Iron- and Nitrogen-Doped Graphene-Based Catalysts for Fuel Cell Applications, *ChemElectroChem*, 2020, vol. 7, p. 1739.
 34. Zhang, L., Niu, J., Li, M., and Xia, Z., Catalytic Mechanisms of Sulfur-Doped Graphene as Efficient Oxygen Reduction Reaction Catalysts for Fuel Cells, *J. Phys. Chem. C*, 2014, vol. 118, p. 3545.
 35. Wang, H., Maiyalagan, T., and Wang, X., Review on Recent Progress in Nitrogen-Doped Graphene: Synthesis, Characterization, and Its Potential Applications, *ACS Catal.*, 2012, vol. 2, p. 781.
 36. Yang, G., Li, L., Lee, W.B., and Ng, M.C., Structure of graphene and its disorders: a review, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2018, vol. 19, p. 613.

37. Jorge, A.B., Jervis, R., Periasamy, A.P., Qiao, M., Feng, J., Tran, L.N., and Titirici, M., 3D Carbon Materials for Efficient Oxygen and Hydrogen Electrocatalysis, *Adv. Energy Mater.*, 2020, vol. 10, p. 1902494.
38. Mamtani, K. and Ozkan, U.S., Heteroatom-Doped Carbon Nanostructures as Oxygen Reduction Reaction Catalysts in Acidic Media: An Overview, *Catal. Letters*, 2015, vol. 145, p. 436.
39. Jia, Y., Zhang, L., Zhuang, L., Liu, H., Yan, X., Wang, X., Liu, J., Wang, J., Zheng, Y., Xiao, Z., Taran, E., Chen, J., Yang, D., Zhu, Z., Wang, S., Dai, L., and Yao, X., Identification of active sites for acidic oxygen reduction on carbon catalysts with and without nitrogen doping, *Nat. Catal.*, 2019, vol. 2, p. 688.
40. Florent, M., Wallace, R., and Bandosz, T.J., Oxygen Electroreduction on Nanoporous Carbons: Textural Features vs Nitrogen and Boron Catalytic Centers, *ChemCatChem*, 2019, vol. 11, p. 851.
41. Barrera, D., Florent, M., Kulko, M., and Bandosz, T.J., Ultramicropore-influenced mechanism of oxygen electroreduction on metal-free carbon catalysts, *J. Mater. Chem. A*, 2019, vol. 7, p. 27110.
42. Duan, J., Chen, S., Jaroniec, M., and Qiao, S.Z., Heteroatom-Doped Graphene-Based Materials for Energy-Relevant Electrocatalytic Processes, *ACS Catal.*, 2015, vol. 5, p. 5207.
43. Kumar, R., Sahoo, S., Joanni, E., Singh, R.K., Maegawa, K., Tan, W.K., Kawamura, G., Kar, K.K., and Matsuda, A., Heteroatom doped graphene engineering for energy storage and conversion, *Mater. Today*, 2020.
<https://doi.org/10.1016/j.mattod.2020.04.010>
44. Cui, H., Zhou, Z., and Jia, D., Heteroatom-doped graphene as electrocatalysts for air cathodes, *Mater. Horizons*, 2017, vol. 4, p. 7.
45. Feng, X., Bai, Y., Liu, M., Li, Y., Yang, H., Wang, X., and Wu, C., Untangling the respective effects of heteroatom-doped carbon materials in batteries, supercapacitors and the ORR to design high performance materials, *Energy Environ. Sci.*, 2021, vol. 14, p. 2036.
46. Higgins, D., Zamani, P., Yu, A., and Chen, Z., The application of graphene and its composites in oxygen reduction electrocatalysis: a perspective and review of recent progress, *Energy Environ. Sci.*, 2016, vol. 9, p. 357.
47. Shao, Y., Jiang, Z., Zhang, Q., and Guan, J., Progress in Nonmetal-Doped Graphene Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction, *ChemSusChem*, 2019, vol. 12, p. 2133.
48. Алексеева, О.К., Пушкарева, И.В., Пушкарев, А.С., Фатеев, В.Н. Графен и графеноподобные материалы для водородной энергетики. *Рос. нанотехнологии*. 2020. Т. 15. С. 262. [Alekseeva, O.K., Pushkareva, I.V., Pushkarev, A.S., and Fateev, V.N., Graphene and Graphene-Like Materials for Hydrogen Energy, *Nanotechnol. Russ.*, 2020, vol. 15, p. 273.]
49. Nagar, R., Vinayan, B.P., Samantaray, S.S., and Ramaprabhu, S., Recent advances in hydrogen storage using catalytically and chemically modified graphene nanocomposites, *J. Mater. Chem. A*, 2017, vol. 5, p. 22897.
50. Yang, L., Shui, J., Du, L., Shao, Y., Liu, J., Dai, L., and Hu, Z., Carbon-Based Metal-Free ORR Electrocatalysts for Fuel Cells: Past, Present, and Future, *Adv. Mater.*, 2019, vol. 31, p. 1804799.
51. Rani, P. and Jindal, V.K., Designing band gap of graphene by B and N dopant atoms, *RSC Adv.*, 2013, vol. 3, p. 802.
52. Bleu, Y., Bourquard, F., Barnier, V., Lefkir, Y., Reynaud, S., Loir, A.-S., Garrelie, F., and Donnet, C., Boron-doped graphene synthesis by pulsed laser co-deposition of carbon and boron, *Appl. Surf. Sci.*, 2020, vol. 513, p. 145843.
53. Agnoli, S. and Favaro, M., Doping graphene with boron: a review of synthesis methods, physicochemical characterization, and emerging applications, *J. Mater. Chem. A*, 2016, vol. 4, p. 5002.
54. Kang, G.-S., Lee, S., Lee, D.C., Yoon, C.W., and Joh, H.-I., Edge-enriched graphene with boron and nitrogen co-doping for enhanced oxygen reduction reaction, *Curr. Appl. Phys.*, 2020, vol. 20, p. 456.
55. Hu, M., Yao, Z., Li, L., Tsou, Y.-H., Kuang, L., Xu, X., Zhang, W., and Wang, X., Boron-doped graphene nanosheet-supported Pt: a highly active and selective catalyst for low temperature H₂-SCR, *Nanoscale*, 2018, vol. 10, p. 10203.
56. Cattelan, M., Agnoli, S., Favaro, M., Garoli, D., Romanato, F., Meneghetti, M., Barinon, A., Dudin, P., and Granozzi, G., Microscopic View on a Chemical Vapor Deposition Route to Boron-Doped Graphene Nanostructures, *Chem. Mater.*, 2013, vol. 25, p. 1490.
57. Sun, Y., Du, C., Han, G., Qu, Y., Du, L., Wang, Y., Chen, G., Gao, Y., and Yin, G., Boron, nitrogen co-doped graphene: a superior electrocatalyst support and enhancing mechanism for methanol electrooxidation, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 212, p. 313.
58. Suo, N., Huang, H., Wu, A.M., Cao, G.Z., and Zhang, G.F., A Novel Method of Synthesizing Boron-doped Carbon Catalysts, *Fuel Cells*, 2018, vol. 18, p. 681.
59. Wang, L., Sofer, Z., Šimek, P., Tomandl, I., and Pumera, M., Boron-Doped Graphene: Scalable and Tunable p-Type Carrier Concentration Doping, *J. Phys. Chem. C*, 2013, vol. 117, p. 23251.
60. Sahoo, M. and Ramaprabhu, S., Nitrogen and sulfur co-doped porous carbon—is an efficient electrocatalyst as platinum or a hoax for oxygen reduction reaction in acidic environment PEM fuel cell?, *Energy*, 2017, vol. 119, p. 1075.
61. Sheng, Z.-H., Gao, H.-L., Bao, W.-J., Wang, F.-B., and Xia, X.-H., Synthesis of boron doped graphene for oxygen reduction reaction in fuel cells, *J. Mater. Chem.*, 2012, vol. 22, p. 390.
62. Pullamsetty, A., Subbiah, M., and Sundara, R., Platinum on boron doped graphene as cathode electrocatalyst for proton exchange membrane fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2015, vol. 40, p. 10251.
63. Wang, H., Zhou, Y., Wu, D., Liao, L., Zhao, S., Peng, H., and Liu, Z., Synthesis of Boron-Doped Graphene Monolayers Using the Sole Solid Feedstock by Chemical Vapor Deposition, *Small*, 2013, vol. 9, p. 1316.

64. Bleu, Y., Bourquard, F., Tite, T., Loir, A.-S., Maddi, C., Donnet, C., and Garrelie, F., Review of Graphene Growth From a Solid Carbon Source by Pulsed Laser Deposition (PLD), *Front. Chem.*, 2018, vol. 6. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00572>
65. Panchakarla, L.S., Subrahmanyam, K.S., Saha, S.K., Govindaraj, A., Krishnamurthy, H.R., Waghmare, U.V., and Rao, C.N.R., Synthesis, Structure, and Properties of Boron- and Nitrogen-Doped Graphene, *Adv. Mater.*, 2009, vol. 21, p. 4726.
66. Dey, S., Govindaraj, A., Biswas, K., and Rao, C.N.R., Luminescence properties of boron and nitrogen doped graphene quantum dots prepared from arc-discharge-generated doped graphene samples, *Chem. Phys. Lett.*, 2014, vol. 595–596, p. 203.
67. Inagaki, M., Toyoda, M., Soneda, Y., and Morishita, T., Nitrogen-doped carbon materials, *Carbon*, 2018, vol. 132, p. 104.
68. Vikkisk, M., Kruusenberg, I., Joost, U., Shulga, E., and Tammeveski, K., Electrocatalysis of oxygen reduction on nitrogen-containing multi-walled carbon nanotube modified glassy carbon electrodes, *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 87, p. 709.
69. Rybin, M., Pereyaslavtsev, A., Vasilieva, T., Myasnikov, V., Sokolov, I., Pavlova, A., Obratsova, E., Khomich, A., Ralchenko, V., and Obratsova, E., Efficient nitrogen doping of graphene by plasma treatment, *Carbon*, 2016, vol. 96, p. 196.
70. Li, X., Wang, H., Robinson, J.T., Sanchez, H., Diankov, G., and Dai, H., Simultaneous Nitrogen Doping and Reduction of Graphene Oxide, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, vol. 131, p. 15939.
71. Deng, Y., Xie, Y., Zou, K., and Ji, X., Review on recent advances in nitrogen-doped carbons: preparations and applications in supercapacitors, *J. Mater. Chem. A*, 2016, vol. 4, p. 1144.
72. Braghiroli, F.L., Fierro, V., Izquierdo, M.T., Parmentier, J., Pizzi, A., and Celzard, A., Nitrogen-doped carbon materials produced from hydrothermally treated tannin, *Carbon*, 2012, vol. 50, p. 5411.
73. Long, D., Li, W., Ling, L., Miyawaki, J., Mochida, I., and Yoon, S.-H., Preparation of Nitrogen-Doped Graphene Sheets by a Combined Chemical and Hydrothermal Reduction of Graphene Oxide, *Langmuir*, 2010, vol. 26, p. 16096.
74. Tao, G., Zhang, L., Chen, L., Cui, X., Hua, Z., Wang, M., Wang, J., Chen, Y., and Shi, J., N-doped hierarchically macro/mesoporous carbon with excellent electrocatalytic activity and durability for oxygen reduction reaction, *Carbon*, 2015, vol. 86, p. 108.
75. Guo, B., Liu, Q., Chen, E., Zhu, H., Fang, L., and Gong, J.R., Controllable N-Doping of Graphene, *Nano Lett.*, 2010, vol. 10, p. 4975.
76. Imran Jafri, R., Rajalakshmi, N., and Ramaprabhu, S., Nitrogen doped graphene nanoplatelets as catalyst support for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cell, *J. Mater. Chem.*, 2010, vol. 20, p. 7114.
77. Lin, Y.-P., Ksari, Y., Prakash, J., Giovanelli, L., Valmalette, J.-C., and Themlin, J.-M., Nitrogen-doping processes of graphene by a versatile plasma-based method, *Carbon*, 2014, vol. 73, p. 216.
78. Lin, Z., Waller, G., Liu, Y., Liu, M., and Wong, C.-P., Facile Synthesis of Nitrogen-Doped Graphene via Pyrolysis of Graphene Oxide and Urea, and its Electrocatalytic Activity toward the Oxygen-Reduction Reaction, *Adv. Energy Mater.*, 2012, vol. 2, p. 884.
79. Vikkisk, M., Kruusenberg, I., Joost, U., Shulga, E., Kink, I., and Tammeveski, K., Electrocatalytic oxygen reduction on nitrogen-doped graphene in alkaline media, *Appl. Catal. B Environ.*, 2014, vol. 147, p. 369.
80. Wei, D., Liu, Y., Wang, Y., Zhang, H., Huang, L., and Yu, G., Synthesis of N-Doped Graphene by Chemical Vapor Deposition and Its Electrical Properties, *Nano Lett.*, 2009, vol. 9, p. 1752.
81. Liu, Q., Duan, Y., Zhao, Q., Pan, F., Zhang, B., and Zhang, J., Direct Synthesis of Nitrogen-Doped Carbon Nanosheets with High Surface Area and Excellent Oxygen Reduction Performance, *Langmuir*, 2014, vol. 30, p. 8238.
82. Gao, S., Chen, Y., Fan, H., Wei, X., Hu, C., Luo, H., and Qu, L., Large scale production of biomass-derived N-doped porous carbon spheres for oxygen reduction and supercapacitors, *J. Mater. Chem. A*, 2014, vol. 2, p. 3317.
83. Jiang, Z., Yu, J., Huang, T., and Sun, M., Recent Advance on Polyaniline or Polypyrrole-Derived Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction, *Polymers (Basel)*, 2018, vol. 10, p. 1397.
84. Zhou, F., Wang, G., Huang, F., Zhang, Y., and Pan, M., Polyaniline derived N- and O-enriched high surface area hierarchical porous carbons as an efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction, *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 257, p. 73.
85. Rabchinskii, M.K., Ryzhkov, S.A., Gudkov, M.V., Baidakova, M.V., Saveliev, S.D., Pavlov, S.I., Shnitov, V.V., Kirilenko, D.A., Stolyarova, D.Y., Lebedev, A.M., Chumakov, R.G., Brzhezinskaya, M., Shiyanova, K.A., Pavlov, S.V., Kislenko, V.A., Kislenko, S.A., Makarova, A., Melnikov, V.P., and Brunkov, P.N., Unveiling a facile approach for large-scale synthesis of N-doped graphene with tuned electrical properties, *2D Mater.*, 2020, vol. 7, p. 045001.
86. Rabchinskii, M.K., Saveliev, S.D., Stolyarova, D.Y., Brzhezinskaya, M., Kirilenko, D.A., Baidakova, M.V., Ryzhkov, S.A., Shnitov, V.V., Sysoev, V.V., and Brunkov, P.N., Modulating nitrogen species via N-doping and post annealing of graphene derivatives: XPS and XAS examination, *Carbon*, 2021, vol. 182, p. 593.
87. Пушкарев, А.С., Алексеева, О.К., Пушкарева, И.В., Шапир, Б.Л., Чумаков, Р.Г., Тишкин, В.В., Козлова, М.В., Фатеев, В.Н. Плазменное азотирование наноструктурного восстановленного оксида графена. *Рос. нанотехнологии*. 2020. Т. 15. С. 71. [Pushkarev, A.S., Alekseeva, O.K., Pushkareva, I.V., Shapir, B.L., Chumakov, R.G., Tishkin, V.V., Kozlova, M.V., Kalinichenko, V.N., and Fateev, V.N., Plasma doping of nanostructured reduced graphene oxide, *Nanotechnol. Russ.*, 2020, vol. 15, p. 735.]
88. Wang, Y., Yu, F., Zhu, M., Ma, C., Zhao, D., Wang, C., Zhou, A., Dai, B., Ji, J., and Guo, X., N-Doping of plasma exfoliated graphene oxide via dielectric barrier discharge plasma treatment for the oxygen reduction reaction, *J. Mater. Chem. A*, 2018, vol. 6, p. 2011.

89. Zhang, C., Mahmood, N., Yin, H., Liu, F., and Hou, Y., Synthesis of phosphorus-doped graphene and its multifunctional applications for oxygen reduction reaction and lithium ion batteries, *Adv. Mater.*, 2013, vol. 25, p. 4932.
90. An, M., Du, C., Du, L., Sun, Y., Wang, Y., Chen, C., Han, G., Yin, G., and Gao, Y., Phosphorus-doped graphene support to enhance electrocatalysis of methanol oxidation reaction on platinum nanoparticles, *Chem. Phys. Lett.*, 2017, vol. 687, p. 1.
91. Kobayashi, R., Ishii, T., Imashiro, Y., and Ozaki, J., Synthesis of P- and N-doped carbon catalysts for the oxygen reduction reaction via controlled phosphoric acid treatment of folic acid, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2019, vol. 10, p. 1497.
92. Wen, Y., Wang, B., Huang, C., Wang, L., and Hulicova-Jurcakova, D., Synthesis of phosphorus-doped graphene and its wide potential window in aqueous supercapacitors, *Chem. – A Eur. J.*, 2015, vol. 21, p. 80.
93. An, M., Du, L., Du, C., Sun, Y., Wang, Y., Yin, G., and Gao, Y., Pt nanoparticles supported by sulfur and phosphorus co-doped graphene as highly active catalyst for acidic methanol electrooxidation, *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 285, p. 202.
94. Shiva Kumar, S., Ramakrishna, S.U.B., Rama Devi, B., and Himabindu, V., Phosphorus-doped graphene supported palladium (Pd/PG) electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction in PEM water electrolysis, *Int. J. Green Energy*, 2018, vol. 15, p. 558.
95. MacIntosh, A.R., Jiang, G., Zamani, P., Song, Z., Riese, A., Harris, K.J., Fu, X., Chen, Z., Sun, X., and Goward, G.R., Phosphorus and Nitrogen Centers in Doped Graphene and Carbon Nanotubes Analyzed through Solid-State NMR, *J. Phys. Chem. C*, 2018, vol. 122, p. 6593.
96. Dong, F., Cai, Y., Liu, C., Liu, J., and Qiao, J., Heteroatom (B, N and P) doped porous graphene foams for efficient oxygen reduction reaction electrocatalysis, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2018, vol. 43, p. 12661.
97. Some, S., Kim, J., Lee, K., Kulkarni, A., Yoon, Y., Lee, S., Kim, T., and Lee, H., Highly Air-Stable Phosphorus-Doped *n*-Type Graphene Field-Effect Transistors, *Adv. Mater.*, 2012, vol. 24, p. 5481.
98. Chu, K., Wang, F., Tian, Y., and Wei, Z., Phosphorus doped and defects engineered graphene for improved electrochemical sensing: synergistic effect of dopants and defects, *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 231, p. 557.
99. Li, R., Wei, Z., Gou, X., and Xu, W., Phosphorus-doped graphene nanosheets as efficient metal-free oxygen reduction electrocatalysts, *RSC Adv.*, 2013, vol. 3, p. 9978.
100. Some, S., Shackery, I., Kim, S.J., and Jun, S.C., Phosphorus-Doped Graphene Oxide Layer as a Highly Efficient Flame Retardant, *Chem. – A Eur. J.*, 2015, vol. 21, p. 15480.
101. Li, Y., Li, S., Wang, Y., Wang, J., Liu, H., Liu, X., Wang, L., Liu, X., Xue, W., and Ma, N., Electrochemical synthesis of phosphorus-doped graphene quantum dots for free radical scavenging, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, vol. 19, p. 11631.
102. Yang, Z., Yao, Z., Li, G., Fang, G., Nie, H., Liu, Z., Zhou, X., Chen, X., and Huang, S., Sulfur-Doped Graphene as an Efficient Metal-free Cathode Catalyst for Oxygen Reduction, *ACS Nano*, 2012, vol. 6, p. 205.
103. Denis, P.A., Band gap opening of monolayer and bilayer graphene doped with aluminium, silicon, phosphorus, and sulfur, *Chem. Phys. Lett.*, 2010, vol. 492, p. 251.
104. Wang, X., Sun, G., Routh, P., Kim, D.-H., Huang, W., and Chen, P., Heteroatom-doped graphene materials: syntheses, properties and applications, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, vol. 43, p. 7067.
105. Akula, S., Peera, S.G., and Sahu, A.K., Uncovering N, S, F Tri-Doped Heteroatoms on Porous Carbon as a Metal-Free Oxygen Reduction Reaction Catalyst for Polymer Electrolyte Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.*, 2019, vol. 166, p. F897.
106. Li, Y., Yang, J., Huang, J., Zhou, Y., Xu, K., Zhao, N., and Cheng, X., Soft template-assisted method for synthesis of nitrogen and sulfur co-doped three-dimensional reduced graphene oxide as an efficient metal free catalyst for oxygen reduction reaction, *Carbon*, 2017, vol. 122, p. 237.
107. Xu, C., Hoque, M.A., Chiu, G., Sung, T., and Chen, Z., Stabilization of platinum–nickel alloy nanoparticles with a sulfur-doped graphene support in polymer electrolyte membrane fuel cells, *RSC Adv.*, 2016, vol. 6, p. 112226.
108. Vinayan, B.P., Diemant, T., Behm, R.J., and Ramaprabhu, S., Iron encapsulated nitrogen and sulfur co-doped few layer graphene as a non-precious ORR catalyst for PEMFC application, *RSC Adv.*, 2015, vol. 5, p. 66494.
109. Poh, H.L., Šimek, P., Sofer, Z., and Pumera, M., Sulfur-Doped Graphene via Thermal Exfoliation of Graphite Oxide in H₂S, SO₂, or CS₂ Gas, *ACS Nano*, 2013, vol. 7, p. 5262.
110. Wang, Z., Li, P., Chen, Y., He, J., Zhang, W., Schmidt, O. G., and Li, Y., Pure thiophene–sulfur doped reduced graphene oxide: synthesis, structure, and electrical properties, *Nanoscale*, 2014, vol. 6, p. 7281.
111. Yan, Y., Li, H., Liu, Q., Hao, N., Mao, H., and Wang, K., A facile strategy to construct pure thiophene-sulfur-doped graphene/ZnO nanoplates sensitized structure for fabricating a novel “on-off-on” switch photoelectrochemical aptasensor, *Sensors Actuators B Chem.*, 2017, vol. 251, p. 99.
112. Liu, Y., Ma, Y., Jin, Y., Chen, G., and Zhang, X., Microwave-assisted solvothermal synthesis of sulfur-doped graphene for electrochemical sensing, *J. Electroanal. Chem.*, 2015, vol. 739, p. 172.
113. Zhai, C., Sun, M., Zhu, M., Song, S., and Jiang, S., A new method to synthesize sulfur-doped graphene as effective metal-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction, *Appl. Surf. Sci.*, 2017, vol. 407, p. 503.
114. Klingele, M., Pham, C., Vuyyuru, K.R., Britton, B., Holdcroft, S., Fischer, A., and Thiele, S., Sulfur doped reduced graphene oxide as metal-free catalyst for the oxygen reduction reaction in anion and proton exchange fuel cells, *Electrochem. commun.*, 2017, vol. 77, p. 71.
115. Van Pham, C., Klingele, M., Britton, B., Vuyyuru, K.R., Unmuessig, T., Holdcroft, S., Fischer, A., and Thiele, S.,

- Tridoped Reduced Graphene Oxide as a Metal-Free Catalyst for Oxygen Reduction Reaction Demonstrated in Acidic and Alkaline Polymer Electrolyte Fuel Cells, *Adv. Sustain. Syst.*, 2017, vol. 1, p. 1600038.
116. Li, M., Liu, C., Zhao, H., An, H., Cao, H., Zhang, Y., and Fan, Z., Tuning sulfur doping in graphene for highly sensitive dopamine biosensors, *Carbon*, 2015, vol. 86, p. 197.
 117. Liang, C., Wang, Y., and Li, T., Synthesis of sulfur-doped *p*-type graphene by annealing with hydrogen sulfide, *Carbon*, 2015, vol. 82, p. 506.
 118. Wang, R., Higgins, D.C., Hoque, M.A., Lee, D., Hassan, F., and Chen, Z., Controlled Growth of Platinum Nanowire Arrays on Sulfur Doped Graphene as High Performance Electrocatalyst, *Sci. Rep.*, 2013, vol. 3, p. 2431.
 119. Zehtab Yazdi, A., Roberts, E.P.L., and Sundararaj, U., Nitrogen/sulfur co-doped helical graphene nanoribbons for efficient oxygen reduction in alkaline and acidic electrolytes, *Carbon*, 2016, vol. 100, p. 99.
 120. Perazzolo, V., Durante, C., Pilot, R., Paduano, A., Zheng, J., Rizzi, G.A., Martucci, A., Granozzi, G., and Gennaro, A., Nitrogen and sulfur doped mesoporous carbon as metal-free electrocatalysts for the in situ production of hydrogen peroxide, *Carbon*, 2015, vol. 95, p. 949.
 121. Perazzolo, V., Brandiele, R., Durante, C., Zerbetto, M., Causin, V., Rizzi, G.A., Cerri, I., Granozzi, G., and Gennaro, A., Density Functional Theory (DFT) and Experimental Evidences of Metal-Support Interaction in Platinum Nanoparticles Supported on Nitrogen- and Sulfur-Doped Mesoporous Carbons: Synthesis, Activity, and Stability, *ACS Catal.*, 2018, vol. 8, p. 1122.
 122. Pham, C.V., Eck, M., and Krueger, M., Thiol functionalized reduced graphene oxide as a base material for novel graphene-nanoparticle hybrid composites, *Chem. Eng. J.*, 2013, vol. 231, p. 146.
 123. Adamska, M. and Narkiewicz, U., Fluorination of Carbon Nanotubes – A Review, *J. Fluor. Chem.*, 2017, vol. 200, p. 179.
 124. Liu, Y., Jiang, L., Wang, H., Wang, H., Jiao, W., Chen, G., Zhang, P., Hui, D., and Jian, X., A brief review for fluorinated carbon: synthesis, properties and applications, *Nanotechnol. Rev.*, 2019, vol. 8, p. 573.
 125. Chausov, D.N., Kurilov, A.D., Kazak, A.V., Smirnova, A.I., Belyaev, V.V., Gevorkyan, E.V., and Usol'tseva, N.V., Conductivity and dielectric properties of cholesteryl tridecylate with nanosized fragments of fluorinated graphene, *J. Mol. Liq.*, 2019, vol. 291, p. 111259.
 126. Zhao, F.-G., Zhao, G., Liu, X.-H., Ge, C.-W., Wang, J.-T., Li, B.-L., Wang, Q.-G., Li, W.-S., and Chen, Q.-Y., Fluorinated graphene: facile solution preparation and tailorable properties by fluorine-content tuning, *J. Mater. Chem. A*, 2014, vol. 2, p. 8782.
 127. Jung, M.-J., Jeong, E., and Lee, Y.-S., The surface chemical properties of multi-walled carbon nanotubes modified by thermal fluorination for electric double-layer capacitor, *Appl. Surf. Sci.*, 2015, vol. 347, p. 250.
 128. Bi, X., Li, Y., Qiu, Z., Liu, C., Zhou, T., Zhuo, S., and Zhou, J., Fluorinated Graphene Prepared by Direct Fluorination of N, O-Doped Graphene Aerogel at Different Temperatures for Lithium Primary Batteries, *Materials (Basel)*, 2018, vol. 11, p. 1072.
 129. Wang, B., Wang, J., and Zhu, J., Fluorination of Graphene: A Spectroscopic and Microscopic Study, *ACS Nano*, 2014, vol. 8, p. 1862.
 130. Struzzi, C., Sezen, H., Amati, M., Gregoratti, L., Reckinger, N., Colomer, J.-F., Snyders, R., Bittencourt, C., and Scardamaglia, M., Fluorine and sulfur simultaneously co-doped suspended graphene, *Appl. Surf. Sci.*, 2017, vol. 422, p. 104.
 131. Zhang, H., Fan, L., Dong, H., Zhang, P., Nie, K., Zhong, J., Li, Y., Guo, J., and Sun, X., Spectroscopic Investigation of Plasma-Fluorinated Monolayer Graphene and Application for Gas Sensing, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, vol. 8, p. 8652.
 132. Qiao, X., Liao, S., Wang, G., Zheng, R., Song, H., and Li, X., Simultaneous doping of nitrogen and fluorine into reduced graphene oxide: A highly active metal-free electrocatalyst for oxygen reduction, *Carbon*, 2016, vol. 99, p. 272.
 133. Jiang, S., Sun, Y., Dai, H., Hu, J., Ni, P., Wang, Y., Li, Z., and Li, Z., Nitrogen and fluorine dual-doped mesoporous graphene: a high-performance metal-free ORR electrocatalyst with a super-low HO₂ – yield, *Nanoscale*, 2015, vol. 7, p. 10584.
 134. Peng, W., Li, H., and Song, S., Synthesis of Fluorinated Graphene/CoAl-Layered Double Hydroxide Composites as Electrode Materials for Supercapacitors, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, vol. 9, p. 5204.
 135. Sun, C., Feng, Y., Li, Y., Qin, C., Zhang, Q., and Feng, W., Solvothermally exfoliated fluorographene for high-performance lithium primary batteries, *Nanoscale*, 2014, vol. 6, p. 2634.
 136. An, H., Li, Y., Long, P., Gao, Y., Qin, C., Cao, C., Feng, Y., and Feng, W., Hydrothermal preparation of fluorinated graphene hydrogel for high-performance supercapacitors, *J. Power Sources*, 2016, vol. 312, p. 146.
 137. Kakaei, K. and Balavandi, A., Hierarchically porous fluorine-doped graphene nanosheets as efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction in gas diffusion electrode, *J. Colloid Interface Sci.*, 2017, vol. 490, p. 819.
 138. Mazánek, V., Jankovský, O., Luxa, J., Sedmidubský, D., Janoušek, Z., Šembera, F., Mikulics, M., and Sofer, Z., Tuning of fluorine content in graphene: towards large-scale production of stoichiometric fluorographene, *Nanoscale*, 2015, vol. 7, p. 13646.
 139. Bulusheva, L.G., Fedoseeva, Y.V., Flahaut, E., Rio, J., Ewels, C.P., Koroteev, V.O., Van Lier, G., Vyalikh, D.V., and Okotrub, A.V., Effect of the fluorination technique on the surface-fluorination patterning of double-walled carbon nanotubes, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2017, vol. 8, p. 1688.
 140. Pullamsetty, A. and Sundara, R., Investigation of catalytic activity towards oxygen reduction reaction of Pt dispersed on boron doped graphene in acid medium, *J. Colloid Interface Sci.*, 2016, vol. 479, p. 260.
 141. Yang, H.N., Lee, D.C., Park, K.W., and Kim, W.J., Platinum-boron doped graphene intercalated by car-

- bon black for cathode catalyst in proton exchange membrane fuel cell, *Energy*, 2015, vol. 89, p. 500.
142. Yang, H.N. and Kim, W.J., Effect of boron-doping levels in Pt–B–graphene on the electrochemical properties and cell performance of high temperature proton exchange membrane fuel cells, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 209, p. 430.
143. Sun, Y., Du, C., An, M., Du, L., Tan, Q., Liu, C., Gao, Y., and Yin, G., Boron-doped graphene as promising support for platinum catalyst with superior activity towards the methanol electrooxidation reaction, *J. Power Sources*, 2015, vol. 300, p. 245.
144. Zhou, X., Qiao, J., Yang, L., and Zhang, J., A Review of Graphene-Based Nanostructural Materials for Both Catalyst Supports and Metal-Free Catalysts in PEM Fuel Cell Oxygen Reduction Reactions, *Adv. Energy Mater.*, 2014, vol. 4, p. 1301523.
145. Karim, N.A., Shamsul, N.S., Alias, M.S., and Kamarudin, S.K., Structural and electronic properties of the adsorption molecules on Co and Fe/N-doped graphene towards the application in direct liquid fuel cell, *Struct. Chem.*, 2021, vol. 32, p. 405.
146. Puthusseri, D. and Ramaprabhu, S., Oxygen reduction reaction activity of platinum nanoparticles decorated nitrogen doped carbon in proton exchange membrane fuel cell under real operating conditions, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2016, vol. 41, p. 13163.
147. Melke, J., Peter, B., Habereeder, A., Ziegler, J., Fasel, C., Nefedov, A., Sezen, H., Wöll, C., Ehrenberg, H., and Roth, C., Metal–Support Interactions of Platinum Nanoparticles Decorated N-Doped Carbon Nanofibers for the Oxygen Reduction Reaction, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, vol. 8, p. 82.
148. Jukk, K., Kongi, N., Rauwel, P., Matisen, L., and Tammeveski, K., Platinum Nanoparticles Supported on Nitrogen-Doped Graphene Nanosheets as Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction, *Electrocatalysis*, 2016, vol. 7, p. 428.
149. Chen, Y., Wang, J., Liu, H., Li, R., Sun, X., Ye, S., and Knights, S., Enhanced stability of Pt electrocatalysts by nitrogen doping in CNTs for PEM fuel cells, *Electrochem. commun.*, 2009, vol. 11, p. 2071.
150. Groves, M. N., Chan, A. S. W., Malardier-Jugroot, C., and Jugroot, M., Improving platinum catalyst binding energy to graphene through nitrogen doping, *Chem. Phys. Lett.*, 2009, vol. 481, p. 214.
151. Ma, J., Habrioux, A., Luo, Y., Ramos-Sanchez, G., Calvillo, L., Granozzi, G., Balbuena, P. B., and Alonso-Vante, N., Electronic interaction between platinum nanoparticles and nitrogen-doped reduced graphene oxide: effect on the oxygen reduction reaction, *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, p. 11891.
152. He, D., Jiang, Y., Lv, H., Pan, M., and Mu, S., Nitrogen-doped reduced graphene oxide supports for noble metal catalysts with greatly enhanced activity and stability, *Appl. Catal. B Environ.*, 2013, vols. 132–133, p. 379.
153. Chen, Y., Wang, J., Liu, H., Banis, M. N., Li, R., Sun, X., Sham, T.-K., Ye, S., and Knights, S., Nitrogen Doping Effects on Carbon Nanotubes and the Origin of the Enhanced Electrocatalytic Activity of Supported Pt for Proton-Exchange Membrane Fuel Cells, *J. Phys. Chem. C*, 2011, vol. 115, p. 3769.
154. Brandiele, R., Durante, C., Zerbetto, M., Vicentini, N., Kosmala, T., Badocco, D., Pastore, P., Rizzi, G.A., Isse, A.A., and Gennaro, A., Probing the correlation between Pt-support interaction and oxygen reduction reaction activity in mesoporous carbon materials modified with Pt–N active sites, *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 277, p. 287.
155. Mao, S., Wang, C., and Wang, Y., The chemical nature of N-doping on N-doped carbon supported noble metal catalysts, *J. Catal.*, 2019, vol. 375, p. 456.
156. Alegre, C., Sebastián, D., Gálvez, M., Baquedano, E., Moliner, R., Aricò, A., Baglio, V., and Lázaro, M., N-Doped Carbon Xerogels as Pt Support for the Electro-Reduction of Oxygen, *Materials (Basel)*, 2017, vol. 10, p. 1092.
157. Han, F., Liu, Z., Jia, J., Ai, J., Liu, L., Liu, J., and Wang, Q.-D., Influences of N species in N-doped carbon carriers on the catalytic performance of supported Pt, *Mater. Chem. Phys.*, 2019, vol. 237, p. 121881.
158. Li, Z., Gao, Q., Zhang, H., Tian, W., Tan, Y., Qian, W., and Liu, Z., Low content Pt nanoparticles anchored on N-doped reduced graphene oxide with high and stable electrocatalytic activity for oxygen reduction reaction, *Sci. Rep.*, 2017, vol. 7, p. 43352.
159. Varga, T., Varga, Á.T., Ballai, G., Haspel, H., Kukovecz, Á., and Kónya, Z., One step synthesis of chlorine-free Pt/Nitrogen-doped graphene composite for oxygen reduction reaction, *Carbon*, 2018, vol. 133, p. 90.
160. Zhao, L., Sui, X.-L., Li, J.-L., Zhang, J.-J., Zhang, L.-M., and Wang, Z.-B., Ultra-fine Pt nanoparticles supported on 3D porous N-doped graphene aerogel as a promising electro-catalyst for methanol electrooxidation, *Catal. Commun.*, 2016, vol. 86, p. 46.
161. Sui, X.-L., Zhang, L.-M., Zhao, L., Gu, D.-M., Huang, G.-S., and Wang, Z.-B., Nitrogen-doped graphene aerogel with an open structure assisted by in-situ hydrothermal restructuring of ZIF-8 as excellent Pt catalyst support for methanol electro-oxidation, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2018, vol. 43, p. 21899.
162. Karuppanan, K.K., Raghu, A.V., Panthalingal, M.K., Thiruvengatam, V.P.K., and Pullithadathil, B., 3D-porous electrocatalytic foam based on Pt@N-doped graphene for high performance and durable polymer electrolyte membrane fuel cells, *Sustain. Energy Fuels*, 2019, vol. 3, p. 996.
163. Xiong, Y., You, M., Liu, F., Wu, M., Cai, C., Ding, L., Zhou, C., Hu, M., Deng, W., and Wang, S., Pt-Decorated, Nanocarbon-Intercalated, and N-Doped Graphene with Enhanced Activity and Stability for Oxygen Reduction Reaction, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2020, vol. 3, p. 2490.
164. Zhang, Q., Zhang, Y., Cai, W., Yu, X., Ling, Y., and Yang, Z., Nitrogen doped carbon layer coated platinum electrocatalyst supported on carbon nanotubes with enhanced stability, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2017, vol. 42, p. 16773.
165. Zhang, Q., Yu, X., Ling, Y., Cai, W., and Yang, Z., Ultrathin nitrogen doped carbon layer stabilized Pt elec-

- trocatalyst supported on N-doped carbon nanotubes, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2017, vol. 42, p. 10354.
166. Zhang, Q., Yang, Z., Ling, Y., Yu, X., Zhang, Y., and Cheng, H., Improvement in stability of PtRu electrocatalyst by carbonization of in-situ polymerized polyaniline, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2018, vol. 43, p. 12730.
 167. Lee, H., Sung, Y.-E., Choi, I., Lim, T., and Kwon, O.J., Novel synthesis of highly durable and active Pt catalyst encapsulated in nitrogen containing carbon for polymer electrolyte membrane fuel cell, *J. Power Sources*, 2017, vol. 362, p. 228.
 168. Mohanraju, K., Lee, H., and Kwon, O.J., High Loading Pt Core/Carbon Shell Derived from Platinum-Aniline Complex for Direct Methanol Fuel Cell Application, *Electroanalysis*, 2018, vol. 30, p. 1604.
 169. González-Hernández, M., Antolini, E., and Perez, J., CO Tolerance and Stability of Graphene and N-Doped Graphene Supported Pt Anode Electrocatalysts for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, *Catalysts*, 2020, vol. 10, p. 597.
 170. Zhang, Z., Jiang, C., Li, P., Feng, Q., Zhao, Z., Liang, Yao, K., Fan, J., Li, H., and Wang, H., Pt atoms on doped carbon nanosheets with ultrahigh N content as a superior bifunctional catalyst for hydrogen evolution/oxidation, *Sustain. Energy Fuels*, 2021, vol. 5, p. 532.
 171. Guo, D., Shibuya, R., Akiba, C., Saji, S., Kondo, T., and Nakamura, J., Active sites of nitrogen-doped carbon materials for oxygen reduction reaction clarified using model catalysts, *Science*, 2016, vol. 351, p. 361.
 172. Mamtani, K., Jain, D., Dogu, D., Gustin, V., Gunduz, S., Co, A.C., and Ozkan, U.S., Insights into oxygen reduction reaction (ORR) and oxygen evolution reaction (OER) active sites for nitrogen-doped carbon nanostructures (CNx) in acidic media, *Appl. Catal. B Environ.*, 2018, vol. 220, p. 88.
 173. Mamtani, K., Singh, D., Dogu, D., Jain, D., Millet, J.-M. M., and Ozkan, U.S., Effect of Acid-Washing on the Nature of Bulk Characteristics of Nitrogen-Doped Carbon Nanostructures as Oxygen Reduction Reaction Electrocatalysts in Acidic Media, *Energy & Fuels*, 2018, vol. 32, p. 11038.
 174. Jain, D., Zhang, Q., Hightower, J., Gustin, V., Asthagiri, A., and Ozkan, U.S., Changes in Active Sites on Nitrogen-Doped Carbon Catalysts Under Oxygen Reduction Reaction: A Combined Post-Reaction Characterization and DFT Study, *ChemCatChem*, 2019, vol. 11, p. 5945.
 175. Shui, J., Wang, M., Du, F., and Dai, L., N-doped carbon nanomaterials are durable catalysts for oxygen reduction reaction in acidic fuel cells, *Sci. Adv.*, 2015, vol. 1, p. e1400129.
 176. Sun, T., Tian, B., Lu, J., and Su, C., Recent advances in Fe (or Co)/N/C electrocatalysts for the oxygen reduction reaction in polymer electrolyte membrane fuel cells, *J. Mater. Chem. A*, 2017, vol. 5, p. 18933.
 177. He, Y., Liu, S., Priest, C., Shi, Q., and Wu, G., Atomically dispersed metal–nitrogen–carbon catalysts for fuel cells: advances in catalyst design, electrode performance, and durability improvement, *Chem. Soc. Rev.*, 2020, vol. 49, p. 3484.
 178. Osmieri, L., Park, J., Cullen, D. A., Zelenay, P., Myers, D.J., and Neyerlin, K.C., Status and challenges for the application of platinum group metal-free catalysts in proton-exchange membrane fuel cells, *Curr. Opin. Electrochem.*, 2021, vol. 25, p. 100627.
 179. Wan, X., Liu, X., Li, Y., Yu, R., Zheng, L., Yan, W., Wang, H., Xu, M., and Shui, J., Fe–N–C electrocatalyst with dense active sites and efficient mass transport for high-performance proton exchange membrane fuel cells, *Nat. Catal.*, 2019, vol. 2, p. 259.
 180. Fu, X., Zamani, P., Choi, J.-Y., Hassan, F. M., Jiang, G., Higgins, D.C., Zhang, Y., Hoque, M. A., and Chen, Z., In Situ Polymer Graphenization Ingrained with Nanoporosity in a Nitrogenous Electrocatalyst Boosting the Performance of Polymer–Electrolyte–Membrane Fuel Cells, *Adv. Mater.*, 2017, vol. 29, p. 1604456.
 181. Yang, X., Wang, Y., Zhang, G., Du, L., Yang, L., Markiewicz, M., Choi, J., Chenitz, R., and Sun, S., SiO₂–Fe/N/C catalyst with enhanced mass transport in PEM fuel cells, *Appl. Catal. B Environ.*, 2020, vol. 264, p. 118523.
 182. Sudarsono, W., Wong, W.Y., Loh, K.S., Majlan, E.H., Syarif, N., Kok, K.-Y., Yunus, R.M., Lim, K.L., and Hamada, I., Sengon wood-derived RGO supported Fe-based electrocatalyst with stabilized graphitic N-bond for oxygen reduction reaction in acidic medium, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2020, vol. 45, p. 23237.
 183. Kim, J., Kim, C., Jeon, I.-Y., Baek, J.-B., Ju, Y.-W., and Kim, G., A New Strategy for Outstanding Performance and Durability in Acidic Fuel Cells: A Small Amount Pt Anchored on Fe, N co-Doped Graphene Nanoplatelets, *ChemElectroChem*, 2018, vol. 5, p. 2857.
 184. Vecchio, C.Lo, Serov, A., Dicome, M., Zulevi, B., Aricò, A.S., and Baglio, V., Investigating the durability of a direct methanol fuel cell equipped with commercial Platinum Group Metal-free cathodic electrocatalysts, *Electrochim. Acta*, 2021, p. 139108.
 185. Yang, N., Zheng, X., Li, L., Li, J., and Wei, Z., Influence of Phosphorus Configuration on Electronic Structure and Oxygen Reduction Reactions of Phosphorus-Doped Graphene, *J. Phys. Chem. C*, 2017, vol. 121, p. 19321.
 186. Kumar, N.A. and Baek, J.-B., Carbon-Based Metal-Free Catalysts. *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*, Weinheim, Germany, 2018, p. 529.
 187. Liu, Y.-X., Zhang, W.-Y., Han, G.-K., Zhou, Y.-W., Li, L.-F., Kong, F.-P., Gao, Y.-Z., Du, C.-Y., Wang, J.-J., Du, L., Cai, W.-B., and Yin, G.-P., Deactivated Pt Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction: The Regeneration Mechanism and a Regenerative Protocol, *ACS Catal.*, 2021, vol. 11, p. 9293.
 188. Higgins, D., Hoque, M.A., Seo, M.H., Wang, R., Hassan, F., Choi, J.-Y., Pritzker, M., Yu, A., Zhang, J., and Chen, Z., Development and Simulation of Sulfur-doped Graphene Supported Platinum with Exemplary Stability and Activity Towards Oxygen Reduction, *Adv. Funct. Mater.*, 2014, vol. 24, p. 4325.
 189. Hoque, M.A., Hassan, F.M., Higgins, D., Choi, J.-Y., Pritzker, M., Knights, S., Ye, S., and Chen, Z., Multi-grain Platinum Nanowires Consisting of Oriented Nanoparticles Anchored on Sulfur-Doped Graphene

- as a Highly Active and Durable Oxygen Reduction Electrocatalyst, *Adv. Mater.*, 2015, vol. 27, p. 1229.
190. Hoque, M.A., Hassan, F. M., Seo, M.-H., Choi, J.-Y., Pritzker, M., Knights, S., Ye, S., and Chen, Z., Optimization of sulfur-doped graphene as an emerging platinum nanowires support for oxygen reduction reaction, *Nano Energy*, 2016, vol. 19, p. 27.
191. Lu, Z., Li, S., Liu, C., He, C., Yang, X., Ma, D., Xu, G., and Yang, Z., Sulfur doped graphene as a promising metal-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction: a DFT-D study, *RSC Adv.*, 2017, vol. 7, p. 20398.
192. Nansé, G., Papirer, E., Fioux, P., Moguet, F., and Tressaud, A., Fluorination of carbon blacks: An X-ray photoelectron spectroscopy study: I. A literature review of XPS studies of fluorinated carbons. XPS investigation of some reference compounds, *Carbon*, 1997, vol. 35, p. 175.
193. Asset, T., Chattot, R., Maillard, F., Dubau, L., Ahmad, Y., Batisse, N., Dubois, M., Guérin, K., Labbé, F., Metkemeijer, R., Berthon-Fabry, S., and Chatenet, M., Activity and Durability of Platinum-Based Electrocatalysts Supported on Bare or Fluorinated Nanostructured Carbon Substrates, *J. Electrochem. Soc.*, 2018, vol. 165, p. F3346.
194. Berthon-Fabry, S., Dubau, L., Ahmad, Y., Guerin, K., and Chatenet, M., First Insight into Fluorinated Pt/Carbon Aerogels as More Corrosion-Resistant Electrocatalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Cathodes, *Electrocatalysis*, 2015, vol. 6, p. 521.
195. Grigoriev, S., Fateev, V., Pushkarev, A., Pushkareva, I., Ivanova, N., Kalinichenko, V.Yu., Presnyakov, M., and Wei, X., Reduced Graphene Oxide and Its Modifications as Catalyst Supports and Catalyst Layer Modifiers for PEMFC, *Materials (Basel)*, 2018, vol. 11, p. 1405.
196. Bott-Neto, J.L., Asset, T., Maillard, F., Dubau, L., Ahmad, Y., Guérin, K., Berthon-Fabry, S., Mosdale, A., Mosdale, R., Ticianelli, E.A., and Chatenet, M., Utilization of graphitized and fluorinated carbon as platinum nanoparticles supports for application in proton exchange membrane fuel cell cathodes, *J. Power Sources*, 2018, vol. 404, p. 28.
197. Zhu, J., He, G., Tian, Z., Liang, L., and Shen, P.K., Facile synthesis of boron and nitrogen-dual-doped graphene sheets anchored platinum nanoparticles for oxygen reduction reaction, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 194, p. 276.
198. Li, M., Jiang, Q., Yan, M., Wei, Y., Zong, J., Zhang, J., Wu, Y., and Huang, H., Three-Dimensional Boron- and Nitrogen-Codoped Graphene Aerogel-Supported Pt Nanoparticles as Highly Active Electrocatalysts for Methanol Oxidation Reaction, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2018, vol. 6, p. 6644.
199. Zhou, Q., Wu, J., Pan, Z., Kong, X., Cui, Z., Wu, D., and Hu, G., Pt supported on boron, nitrogen codoped carbon nanotubes (BNC NTs) for effective methanol electrooxidation, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2020, vol. 45, p. 33634.
200. Ishii, T., Maie, T., Kimura, N., Kobori, Y., Imashiro, Y., and Ozaki, J., Enhanced catalytic activity of nanoshell carbon co-doped with boron and nitrogen in the oxygen reduction reaction, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2017, vol. 42, p. 15489.
201. Kanninen, P., Luong, N.D., Sinh, L.H., Flórez-Montaño, J., Jiang, H., Pastor, E., Seppälä, J., and Kallio, T., Highly active platinum nanoparticles supported by nitrogen/sulfur functionalized graphene composite for ethanol electro-oxidation, *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 242, p. 315.
202. Chao, G., Zhang, L., Wang, D., Chen, S., Guo, H., Xu, K., Fan, W., and Liu, T., Activation of graphitic nitrogen sites for boosting oxygen reduction, *Carbon*, 2020, vol. 159, p. 611.
203. Yang, C., Jin, H., Cui, C., Li, J., Wang, J., Amine, K., Lu, J., and Wang, S., Nitrogen and sulfur co-doped porous carbon sheets for energy storage and pH-universal oxygen reduction reaction, *Nano Energy*, 2018, vol. 54, p. 192.
204. Kwak, D.-H., Han, S.-B., Lee, Y.-W., Park, H.-S., Choi, I.-A., Ma, K.-B., Kim, M.-C., Kim, S.-J., Kim, D.-H., Sohn, J.-I., and Park, K.-W., Fe/N/S-doped mesoporous carbon nanostructures as electrocatalysts for oxygen reduction reaction in acid medium, *Appl. Catal. B Environ.*, 2017, vol. 203, p. 889.
205. Zehtab Yazdi, A., Fei, H., Ye, R., Wang, G., Tour, J., and Sundararaj, U., Boron/Nitrogen Co-Doped Helically Unzipped Multiwalled Carbon Nanotubes as Efficient Electrocatalyst for Oxygen Reduction, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, vol. 7, p. 7786.
206. Li, D., Jia, Y., Chang, G., Chen, J., Liu, H., Wang, J., Hu, Y., Xia, Y., Yang, D., and Yao, X., A Defect-Driven Metal-free Electrocatalyst for Oxygen Reduction in Acidic Electrolyte, *Chem*, 2018, vol. 4, p. 2345.
207. Chen, Z., Higgins, D., Yu, A., Zhang, L., and Zhang, J., A review on non-precious metal electrocatalysts for PEM fuel cells, *Energy Environ. Sci.*, 2011, vol. 4, p. 3167.
208. Kramm, U. I., Herranz, J., Larouche, N., Arruda, T.M., Lefèvre, M., Jaouen, F., Bogdanoff, P., Fiechter, S., Abs-Wurmbach, I., Mukerjee, S., and Dodelet, J.-P., Structure of the catalytic sites in Fe/N/C-catalysts for O₂-reduction in PEM fuel cells, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, vol. 14, p. 11673.
209. Shen, H., Gracia-Espino, E., Ma, J., Zang, K., Luo, J., Wang, L., Gao, S., Mamat, X., Hu, G., Wagberg, T., and Guo, S., Synergistic Effects between Atomically Dispersed Fe–N–C and C–S–C for the Oxygen Reduction Reaction in Acidic Media, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2017, vol. 56, p. 13800.
210. Bhange, S.N., Unni, S.M., and Kurungot, S., Graphene with Fe and S Coordinated Active Centers: An Active Competitor for the Fe–N–C Active Center for Oxygen Reduction Reaction in Acidic and Basic pH Conditions, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2018, vol. 1, p. 368.
211. Bhange, S.N., Soni, R., Singla, G., Ajithkumar, T.G., and Kurungot, S., Fe_{Nx}/Fe_{Sx} – Anchored Carbon Sheet – Carbon Nanotube Composite Electrocatalysts for Oxygen Reduction, *ACS Appl. Nano Mater.*, 2020, vol. 3, p. 2234.
212. Qiao, M. and Titirici, M., Engineering the Interface of Carbon Electrocatalysts at the Triple Point for En-

- hanced Oxygen Reduction Reaction, *Chem. – A Eur. J.*, 2018, vol. 24, p. 18374.
213. An, M., Du, C., Du, L., Wang, Y., Wang, Y., Sun, Y., Yin, G., and Gao, Y., Enhanced Methanol Oxidation in Acid Media on Pt/S, P Co-doped Graphene with 3D Porous Network Structure Engineering, *ChemElectroChem*, 2019, vol. 6, p. 1157.
214. Peera, S.G., Sahu, A.K., Arunchander, A., Bhat, S.D., Karthikeyan, J., and Murugan, P., Nitrogen and fluorine co-doped graphite nanofibers as high durable oxygen reduction catalyst in acidic media for polymer electrolyte fuel cells, *Carbon*, 2015, vol. 93, p. 130.
215. Akula, S. and Sahu, A.K., Heteroatoms co-Doping (N, F) to the Porous Carbon Derived from Spent Coffee Grounds as an Effective Catalyst for Oxygen Reduction Reaction in Polymer Electrolyte Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.*, 2019, vol. 166, p. F93.
216. Peera, S.G., Arunchander, A., and Sahu, A.K., Platinum nanoparticles supported on nitrogen and fluorine co-doped graphite nanofibers as an excellent and durable oxygen reduction catalyst for polymer electrolyte fuel cells, *Carbon*, 2016, vol. 107, p. 667.
217. Wang, H., Ding, J., Zhang, J., Wang, C., Yang, W., Ren, H., and Kong, A., Fluorine and nitrogen co-doped ordered mesoporous carbon as a metal-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction, *RSC Adv.*, 2016, vol. 6, p. 79928.
218. Rong, H., Zhan, T., Sun, Y., Wen, Y., Liu, X., and Teng, H., ZIF-8 derived nitrogen, phosphorus and sulfur tri-doped mesoporous carbon for boosting electrocatalysis to oxygen reduction in universal pH range, *Electrochim. Acta*, 2019, vol. 318, p. 783.
219. Zan, Y., Zhang, Z., Dou, M., and Wang, F., Enhancement mechanism of sulfur dopants on the catalytic activity of N and P co-doped three-dimensional hierarchically porous carbon as a metal-free oxygen reduction electrocatalyst, *Catal. Sci. Technol.*, 2019, vol. 9, p. 5906.
220. Hack, J., Heenan, T.M.M., Iacoviello, F., Mansor, N., Meyer, Q., Shearing, P., Brandon, N., and Brett, D.J.L., A Structure and Durability Comparison of Membrane Electrode Assembly Fabrication Methods: Self-Assembled Versus Hot-Pressed, *J. Electrochem. Soc.*, 2018, vol. 165, p. F3045.
221. Vierrath, S., Breitwieser, M., Klingele, M., Britton, B., Holdcroft, S., Zengerle, R., and Thiele, S., The reasons for the high power density of fuel cells fabricated with directly deposited membranes, *J. Power Sources*, 2016, vol. 326, p. 170.
222. Wang, L., Sofer, Z., and Pumera, M., Will Any Crap We Put into Graphene Increase Its Electrocatalytic Effect?, *ACS Nano*, 2020, vol. 14, p. 21.