

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ МОДИФИКАЦИИ ОКИСЛЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА ДО ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

© 2024 г. Н. В. Мальцева^{a, b, *}, С. И. Мосеенков^b, М. В. Лебедева^{a, b}, Д. В. Козлов^{a, b}

^aНовосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

^bИнститут катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

*e-mail: maltseva.n.v@catalysis.ru

Поступила в редакцию 21.07.2023 г.

После доработки 08.12.2023 г.

Принята к публикации 08.02.2024 г.

Катализаторы катодного получения пероксида водорода из кислорода были получены из предварительно окисленных азотной кислотой многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) с последующим восстановлением водородом в диапазоне температур 300–500°C. Исследование физико-химических свойств материалов показало, что выбранный метод синтеза позволяет контролируемо изменять состав кислородных групп на поверхности с сохранением текстурных характеристик и морфологии нанотрубок. Исследование каталитической активности в катодном процессе получения пероксида водорода показало, что наибольшей эффективностью обладает образец, восстановленный при температуре 300°C, содержащий 5.2 ат. % кислорода по данным РФЭС. Образец позволяет получать пероксид водорода со скоростью 0.34 моль/(г·ч) и фарадеевской эффективностью 78%. Дальнейшее увеличение температуры восстановления приводит к снижению скорости накопления H₂O₂ при сохраняющейся фарадеевской эффективности.

Ключевые слова: многостенные углеродные нанотрубки, реакция восстановления кислорода, синтез пероксида водорода, кислородсодержащие группы

DOI: 10.31857/S0424857024070051, EDN: PPKOYT

INFLUENCE OF CONDITIONS FOR MODIFICATION OF OXIDIZED CARBON NANOTUBES ON THE CATALYTIC ACTIVITY AND SELECTIVITY IN THE OXYGEN REDUCTION REACTION TO HYDROGEN PEROXIDE

© 2024 г. N. V. Maltseva^{a, b, *}, S. I. Moseenkov^b, M. V. Lebedeva^{a, b}, D. V. Kozlov^{a, b}

^aNovosibirsk State University, Novosibirsk, Russia

^bBorisev Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

*e-mail: maltseva.n.v@catalysis.ru

Received July 21, 2023; revised December 8, 2023; accepted February 8, 2024

Catalysts of cathodic hydrogen peroxide synthesis were obtained from pre-oxidized with nitric acid multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs), followed by hydrogen reduction in a temperature range of 300–500°C. Evaluation of physico-chemical properties of catalysts reveals the synthesis method used allowed for controlled changes composition of oxygen groups on surface without change of MWCNTs structure and morphology. Investigation of catalytic activity in cathodic process for production of hydrogen peroxide demonstrated the sample prepared by hydrogen reduction at 300°C with oxygen content of 5.2 at. % (based on XPS data) had the highest efficiency. The sample produced hydrogen peroxide with rate of 0.34 mol/(g·h) and Faradaic efficiency of 78%. Increase in reduction temperature more than 300°C resulted in decrease in rate of accumulation H₂O₂ without severe change Faradaic efficiency.

Keywords: multi-walled carbon nanotubes, oxygen reduction reaction, hydrogen peroxide synthesis, oxygen-containing groups

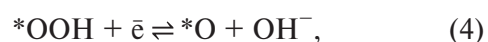
ВВЕДЕНИЕ

Пероксид водорода является экологически чистым окислителем, используемым в древесной и бумажной промышленности, очистке сточных вод, органическом и неорганическом синтезе, дезинфекции, медицине [1–10]. В настоящее время основным промышленным способом получения H_2O_2 (до 95% мирового потребления) является антрахиноновый процесс [11], основными недостатками которого является использование дорогих палладиевых катализаторов и значительный объем органических отходов. Другим способом, реализуемым в России в ПАО “ХИМПРОМ”, является окисление изопропилового спирта кислородом воздуха, при этом кроме H_2O_2 также получают ацетон. При получении пероксида водорода данным способом требуется дальнейшая его очистка от органических загрязнителей, что увеличивает затраты на производство и снижает экологичность процесса. Альтернативный способ получения пероксида водорода — прямой газофазный синтез из H_2 и O_2 , протекающий при высоком давлении на катализаторах, содержащих металлы платиновой группы. Основным недостатком, ограничивающим использование этого метода, является взрывоопасность смеси водорода и кислорода, из-за которой требуются использование специального оборудования и жесткий контроль реакционных параметров. Во всех случаях, когда реализуется крупнотоннажный синтез H_2O_2 , возникает также задача его транспортировки до конечного потребителя.

В то же время было показано, что H_2O_2 может быть получен электрохимически на аноде из воды [12–15] или на катоде из кислорода. Этот метод является экологичным, дешевым и безопасным, протекает при комнатной температуре и атмосферном давлении и позволяет получать H_2O_2 непосредственно на месте его использования, что снижает экономические затраты на хранение и транспортировку.

Катодный процесс восстановления кислорода может протекать двумя путями: с переносом 4 электронов и образованием H_2O (4-электронный путь, $E^0 = 1.23$ В) или 2 электронов с образованием H_2O_2 (2-электронный путь, $E^0 = 0.69$ В). В щелочной среде в обоих случаях реакция начинается с адсорбции молекулы кислорода на активном центре катализатора (уравнение (1)). Далее адсорбированный кислород (O_2^*) реагирует с молекулой воды и электроном с образованием

интермедиата ($^*\text{OON}$) и гидроксид-иона (уравнение (2)). Интермедиат $^*\text{OON}$ затем взаимодействует с электроном, что может привести либо к разрыву связи между катализатором и интермедиатом с формированием HO_2^- и завершением 2-й пути (уравнение (3)), либо к разрыву связи $\text{O}-\text{O}$ в интермедиате и образованию $^*\text{O}$ и OH^- , в этом случае будет реализован 4-й путь (уравнения (4)–(6)).



В литературе свободная энергия адсорбции интермедиата $^*\text{OON}$ (ΔG^*_{OON} уравнение (7)) рассматривается как ключевой параметр при определении каталитической эффективности катализаторов образования H_2O_2 [6].

$$\Delta G^*_{\text{OON}} = \Delta E^*_{\text{OON}} + \Delta \text{ZPE} - T\Delta S, \quad (7)$$

где ΔE^*_{OON} — энергия связи $^*\text{OON}$, рассчитанная по теории функционала плотности (ТФП), ZPE — энергия нулевой точки, T — температура, S — энтропия.

Исследования показали наличие вулканообразной зависимости между энергией связи $^*\text{OON}$ и теоретическим предельным потенциалом. Максимальная каталитическая активность и минимальное перенапряжение соответствуют $\Delta G^*_{\text{OON}} \sim 4.23$ эВ.

При слабой энергии связи $^*\text{OON}$ ($\Delta G^*_{\text{OON}} < 4.23$ эВ) активация O_2 в $^*\text{OON}$ затруднена. С другой стороны, при сильной энергии связи ($\Delta G^*_{\text{OON}} > 4.23$ эВ) ограничено образование H_2O_2 , поскольку длительное пребывание $^*\text{OON}$ на поверхности катализатора приводит к разрыву связи $\text{O}-\text{O}$ и формированию H_2O . Таким образом, оптимальный катализатор получения

пероксида водорода должен обладать высокой энергией адсорбции кислорода и низкой энергией связывания интермедиата для облегчения десорбции продуктов реакции, предотвращения разрыва связи О—О и восстановления кислорода до воды.

Углеродные материалы (УМ) в настоящее время исследуются в качестве перспективных катализаторов двухэлектронного процесса восстановления кислорода с высокой селективностью образования пероксида водорода [16–21]. Некоторые виды УМ демонстрируют каталитическую активность, сравнимую с активностью катализаторов на основе благородных металлов [22, 23]. Основными достоинствами УМ является низкая стоимость, простота синтеза, доступность, разнообразие модификаций, развитая удельная поверхность, высокая электропроводность, механическая и электрохимическая стабильность в реакционных условиях.

Каталитическая активность УМ определяется текстурными и структурными характеристиками [16, 17, 24], химией поверхности [18–21]. Изменение энергии адсорбции промежуточных продуктов реакции, селективности, увеличение количества активных центров возможны через изменение дефектности поверхности, контролируемого введения гетероатомов (азот, бор, кислород) [25].

Одним из распространенных способов модификации УМ с целью повышения активности в реакции восстановления кислорода (РВК) при электросинтезе пероксида водорода является формирование кислородсодержащих групп на поверхности. Наиболее часто используемым для этого методом является окисление [26–29]. В зависимости от природы УМ, используемого окислителя, условий и температуры обработки на поверхности могут образовываться карбоксильные, лактонные, гидроксильные, хиноидные, эфирные, ангидридные, алкоксидные и карбонильные группы [29]. При этом, как правило, при использовании агрессивных окислителей (HNO_3 и KMnO_4) в большей степени образуются карбоксильные группы, при более мягком окислении (O_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, и H_2O_2) — карбонильные и гидроксильные [29]. В различных условиях кислородсодержащие группы могут вступать в различные химические и/или электрохимические взаимодействия, что необходимо учитывать при электросинтезе пероксида водорода [30].

Было показано, что при длительном (48 ч) окислении углеродных нанотрубок (УНТ) концентрированной азотной кислотой наблюдается увеличение содержания кислорода до 9%, рост активности и селективности в РВК с ~60% (для исходных УНТ) до ~90% (для окисленных УНТ) [18]. Подобные результаты были достигнуты и при модификации УМ твердым CO_2 механохимическим способом в шаровой мельнице [31], в результате чего селективность увеличилась до 85%. В работе [32] окисление проводили CO_2 или O_2 : в первом случае в большей степени образовывались карбонильные группы, во втором случае — эфирные или алкоксидные. Согласно данному исследованию, материалы, обработанные CO_2 , обладали большей активностью (25.1 мА/см²) по сравнению с материалами, обработанными O_2 (12.5 мА/см²). Таким образом, согласно экспериментальным и расчетным литературным данным, активность окисленных углеродных материалов связывают с наличием карбоксильных, эфирных, ангидридных, алкоксидных, лактонных групп и др. [18, 31]. Данные разнятся: так, в работе [32] показали, что кинетический ток увеличивается с увеличением содержания хинонных групп, а наибольшей активностью обладает образец с карбонильными группами, при этом образец с карбоксильными группами имел более низкую селективность. С другой стороны, в работе [31] наибольшую активность имели материалы с алкоксидными, эфирными (C—O—C) группами.

Несмотря на существенное количество работ, посвященных исследованию влияния кислородсодержащих групп на каталитическую активность УМ в РВК, нет устоявшегося мнения относительно того, какие именно группы позволяют достичь высокой эффективности в реакции.

Таким образом, настоящая работа посвящена исследованию влияния условий модификации кислородсодержащими группами катализаторов на основе МУНТ на каталитическую активность и селективность в реакции восстановления кислорода до пероксида водорода в щелочной среде. При модификации исходные МУНТ окисляли азотной кислотой, а затем восстанавливали водородом при различных температурах (300, 400 и 500°C). Используемый метод позволил последовательно уменьшать количество кислорода и изменять состав кислородсодержащих поверхностных групп без существенного изменения морфологии и текстурных характеристик материала. В работе описана взаимосвязь между условиями модификации, физико-химическими

характеристиками модифицированных МУНТ, их каталитической активностью и селективностью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез катализаторов

Многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) были получены каталитическим разложением этилена на биметаллическом FeCo катализаторе при 680°C. Диаметр и удельная площадь поверхности полученных МУНТ составляет 9–13 нм и 305 м²/г соответственно.

Формирование кислородсодержащих групп на поверхности МУНТ проводили в два этапа: сначала окисляли HNO₃(конц), затем восстанавливали водородом. Порошок МУНТ кипятили в концентрированной азотной кислоте в течение 2 ч, затем смесь разбавляли большим количеством дистиллированной воды и промывали на фильтре до нейтральной реакции (проводимость промывных вод не более 20 мкСм/см). Для предотвращения формирования прочных агрегатов в процессе сушки МУНТ отмывали несколькими растворителями путем уменьшения их полярности в следующей последовательности: ацетон – гексан. Образцы сушили на воздухе при 80°C в течение двух суток.

Окисленные образцы затем восстанавливали при температурах 300, 400 и 500°C в трубчатом кварцевом реакторе в токе смеси водорода и аргона (1:1), со скоростью потока газа 400 мл/мин. На первом этапе образец продували смесью водорода и аргона в течение 5 мин. На втором этапе образец нагревали до необходимой температуры в течение 30 мин, по достижении температуры образец выдерживали в течение 2 ч. Затем выключали нагрев и охлаждали образец в токе смеси водорода и аргона (1:1) до комнатной температуры.

Образцы были названы “МУНТ-температура восстановления”, исходные МУНТ получили название “МУНТ-0”.

Исследование физико-химических свойств

Текстурные характеристики определяли методом низкотемпературной адсорбции азота. Адсорбционные кривые были получены при помощи автоматизированной адсорбционной установки Quadrasorb EVO (Quantachrome Instruments США). Перед анализом образцы прогревали

при 150°C в течение 48 ч при вакуумировании. Текстурные характеристики исследуемых материалов рассчитывались из изотерм адсорбции азота при температуре 77 К. Удельная площадь поверхности была рассчитана стандартным методом БЭТ в соответствии с рекомендациями IUPAC [33].

Спектры комбинационного рассеяния (КР) записывали на КР-спектрометре Horiba Jobin Yvon LabRAM HR, оснащенный аргоновым лазером (488 нм) и CCD детектором Symphony (Jobin Yvon) в геометрии обратного рассеяния, совмещенном с оптическим микроскопом Olympus BX41. Время накопления одного спектра составляло около 40 мин.

Морфологию образцов исследовали методом высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2200FS (JEOL Ltd., Япония, ускоряющее напряжение – 200 кВ, разрешение по решетке – 1 Å), оснащенном Cs-корректором. Образцы для исследования готовили путем ультразвукового диспергирования в этаноле с последующим нанесением суспензии на “дырчатую” углеродную пленку, нанесенную на медную сетку.

Исследование состава поверхностных кислородсодержащих групп образцов окисленных и восстановленных МУНТ проводили с использованием метода термопрограммируемой десорбции (ТПД). Для этого предварительно прогретый в вакууме образец (100°C, 1.5 ч, $P_{\text{конеч.}} = 5 \times 10^{-7}$ мбар) нагревали в вакууме $(1.0\text{--}6.0) \times 10^{-6}$ мбар с постоянной скоростью 5°C/мин в диапазоне температур 100°C до 1000°C. Газообразные продукты разложения поверхностных кислородсодержащих групп регистрировали с использованием масс-спектрометра (SRS RGA300, США) в диапазоне отношений m/z от 2 до 300 со скоростью 2 скан/мин. Установлено, что преобладающими продуктами разложения поверхностных групп на поверхности МУНТ являются H₂ ($m/z = 2$), H₂O ($m/z = 18$), CO ($m/z = 28$) и CO₂ ($m/z = 44$).

Поверхностный элементный состав исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре SPECS PHOIBOS-150 MCD-9. Образцы закрепляли на держателе без дополнительного растирания с помощью проводящего медного двухстороннего скотча. Давление остаточных газов в ходе записи обычно не превышало 3×10^{-8} мбар. В связи

с хорошей проводимостью носителя инструментальная компенсация поверхностного заряда не применялась. Для записи спектров образцов использовалось немонохроматизированное излучение MgK_{α} мощностью 200 Вт и энергией пропускания анализатора $h\nu = 50$ эВ/10 эВ для количественного анализа и определения формы спектров соответственно.

Электрохимические измерения

Подготовка электродов. Стеклоуглеродный стержень (ГС) перед нанесением образца полировали пастой Al_2O_3 (размер частиц ~ 0.3 мкм, Sigma Aldrich) на автоматической полировальной станции Minitech 250 SPI (PRESI, Франция). После полировки ГС последовательно промывали в ультрачистой воде (сопротивление — не ниже 18 МОм) и ацетоне (ОСЧ, ООО НПП “Гамма”, Россия) с использованием ультразвуковой ванны Branson 1510 (Branson Ultrasonics Corporation, США) в течение 5–10 мин.

Верхний край (~ 1 – 2 мм) боковой поверхности отмытого и высушенного ГС изолировали эпоксидной смолой Arapzon. Подготовленный ГС помещали в латунный держатель, который закрывали несколькими слоями тефлоновой ленты. На полностью готовый электрод наносили несколько микрограммов образца таким образом, чтобы количество образца на ГС составляло 100 мкг/см².

Углеродную бумагу (УБ, Toray TGP-H-60, Alfa Aesar, США) использовали без какой-либо предварительной обработки. Образец наносили на рабочую поверхность (1 см²) с двух сторон с загрузкой 200 мкг/см².

Нанесение образцов на электроды производили из суспензии, состоящей из исследуемого материала, смеси изопропанола (ОСЧ, ООО НПП “Гамма”, Россия) с водой в соотношении 3:1 и иономерного связующего Nafion (10%-ный водный раствор, Sigma Aldrich, США). Концентрация исследуемого материала в суспензии составляла 0.5 мг/мл. Отношение массы связующего Nafion к массе образца — 15%.

Электрохимические измерения. Вся электрохимическая посуда предварительно обрабатывалась смесью концентрированной серной кислоты (“ос.ч.”, Сигма Тек, Россия) и пероксида водорода (“ос.ч.” ООО Лега, Россия) в соотношении 1:1 в течение суток. После этого посуду отмывали ультрачистой водой (18 МОм).

Измерения проводили на потенциостатах-гальваностатах фирмы Autolab PGSTAT 302 N (EcoChemie, Нидерланды) в водном растворе 0.1 М NaOH (50%-ный водный раствор, Sigma Aldrich, США) в стаканной электрохимической ячейке или в ячейке Н-типа при комнатной температуре в трехэлектродной конфигурации. В качестве рабочего электрода использовали ГС (диаметр 5 мм) или УБ с нанесенным исследуемым материалом. Вспомогательным электродом служила платинированная платиновая фольга. Hg/HgO (-0.930 В_{ОВЭ}) использовали в качестве электрода сравнения. Все потенциалы в работе даны относительно обратимого водородного электрода (ОВЭ).

Электрохимически активную площадь поверхности электрода (ЭХАП, S_{EAS} , м²/г) рассчитывали исходя из емкости двойного электрического слоя (ДЭС) материала (C_{DEL}) по уравнению (8):

$$S_{EAS} = \frac{C_{DEL}}{C_{Gr} \cdot m}, \quad (8)$$

где C_{Gr} — удельная емкость монослоя графена, 0.2 Ф/м², m — масса электрода.

C_{DEL} определяли как тангенс угла наклона зависимости тока от скорости развертки потенциала. Ток определяли из данных циклической вольтамперометрии (ЦВА), записанных в диапазоне потенциалов 0.7 – 0.9 В_{ОВЭ}, где отсутствуют фарадеевские процессы. Скорость развертки варьировали от 10 до 100 мВ/с.

Для исследования электрокаталитических свойств материалов использовали метод вращающегося дискового электрода (ВДЭ) на приборе Autolab RDE-2. В электролите, насыщенном кислородом, при комнатной температуре записывали серию ЦВА-кривых со скоростью вращения от 400 до 1600 об/мин. Кинетические токи рассчитывали по уравнению Левича — Коутецкого (9):

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{B\omega^{1/2}}, \quad (9)$$

где i — измеряемое значение тока (А), i_k — кинетический ток (А), B — константа Левича ($B = \pm 0.62zFAD^{2/3}\nu^{-1/6}C_{O_2}$), ω — скорость вращения электрода (рад/с).

Количество электронов рассчитывали по уравнению Левича (10):

$$i_d = \pm 0.62 z F A D^{2/3} \nu^{-1/6} C_{O_2} \omega^{1/2} \quad (10)$$

где i_d – предельный диффузионный ток (А), z – количество переносимых в реакции электронов, F – постоянная Фарадея ($F \approx 96485$ Кл/моль), A – геометрическая площадь электрода (0.196 см²), D – коэффициент диффузии кислорода в 0.1 М NaOH ($D = 1.9 \times 10^{-5}$ см²/с), ν – кинематическая вязкость 0.1 М NaOH ($\nu = 1.01 \times 10^{-2}$ см²/с), C_{O_2} – концентрация растворенного кислорода в 0.1 М NaOH ($C_{O_2} = 1.18 \times 10^{-6}$ моль/см³).

Эффективность материалов в реакции восстановления кислорода оценивали по фарадеевской эффективности (FE , %), абсолютному выходу H_2O_2 ($W_{H_2O_2}$, мг/мл) и скорости накопления H_2O_2 ($V_{H_2O_2}$, моль/(г_{кат}·ч)). Накопление H_2O_2 осуществляли в потенциостатическом режиме при потенциале 0.4 В_{ОВЭ} в течение 3 ч в ячейке Н-типа. Для обеспечения интенсивного массопереноса ячейку помещали на магнитную мешалку при скорости вращения якорька 500 об/мин.

Количество образовавшегося H_2O_2 определяли электрохимически с использованием золотого вращающегося дискового электрода в 0.1 М NaOH. Определение концентрации H_2O_2 осуществляли по предварительно построенной калибровочной кривой из значений предельных диффузионных токов окисления H_2O_2 на золотом электроде при скорости вращения 400 об/мин.

Фарадеевскую эффективность катализатора рассчитывали по уравнению (11):

$$FE = \frac{2C_{H_2O_2} V_{el} F}{Q}, \quad (11)$$

где $C_{H_2O_2}$ – концентрация H_2O_2 (моль/л), V_{el} – объем электролита (л), F – константа Фарадея (96485 Кл/моль), Q – заряд (Кл), коэффициент 2 соответствует количеству электронов, участвующих в реакции. Заряд рассчитывали интегрированием хроноамперограмм, записанных в ходе накопления H_2O_2 .

Скорость накопления H_2O_2 рассчитывали по уравнению (12):

$$V_{H_2O_2} = \frac{n_{H_2O_2}}{m_s}, \quad (12)$$

где $n_{H_2O_2}$ – количество H_2O_2 , полученного в ходе эксперимента (моль), m_s – масса исследуемого материала (г), t – время накопления H_2O_2 (ч).

Выход H_2O_2 определяли по уравнению (13):

$$W_{H_2O_2} = C_{H_2O_2} \cdot Mr_{H_2O_2}, \quad (13)$$

где $C_{H_2O_2}$ – концентрация H_2O_2 , полученного в ходе эксперимента (моль/л), $Mr_{H_2O_2}$ – молярная масса H_2O_2 (г/моль).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химическая характеристика

Текстурные характеристики. На изотермах адсорбции для всех образцов наблюдается гистерезис, характерный для цилиндрических пор, что согласуется с представлением о морфологии МУНТ (рис. 1). Величины удельной площади поверхности образцов имеют близкие значения (табл. 1), что указывает на то, что окислительная обработка и последующее восстановление водородом не приводят к изменению текстурных характеристик.

Таблица 1. Физико-химические и электрохимические параметры катализаторов

Название	$S_{уд}$, м ² /г	I_D/I_G	O_c , ат. %	Si_c , ат. %	O_c , ат. %	ЭХАП, м ² /г	$E_{1/2}$, В _{ОВЭ}	z	i_k , А/г	FE , %	$W_{H_2O_2}$, мг/л	$V_{H_2O_2}$, моль/(г _{кат} ·ч)
МУНТ-0	327	1.40	6.7	0.53	4.7	128	0.72	2.0	26.6	65	374	0.32
МУНТ-300	347	1.16	5.2	0.62	3.4	134	0.75	2.0	76.0	78	391	0.34
МУНТ-400	356	1.09	3.4	0.41	2.2	122	0.74	2.1	55.0	75	252	0.22
МУНТ-500	358	1.08	2.6	0.24	1.9	94	0.75	2.1	60.0	75	211	0.18

Примечание. $S_{уд}$ – удельная площадь поверхности, I_D/I_G – соотношение интенсивностей D и G – мод, ЭХАП – электрохимически активная поверхность, $E_{1/2}$ – потенциал полувольты, z – число электронов, i_k – кинетический ток, FE – фарадеевская эффективность, $W_{H_2O_2}$ – выход пероксида водорода, $V_{H_2O_2}$ – скорость накопления пероксида водорода, O_c – кислород, связанный с углеродом.

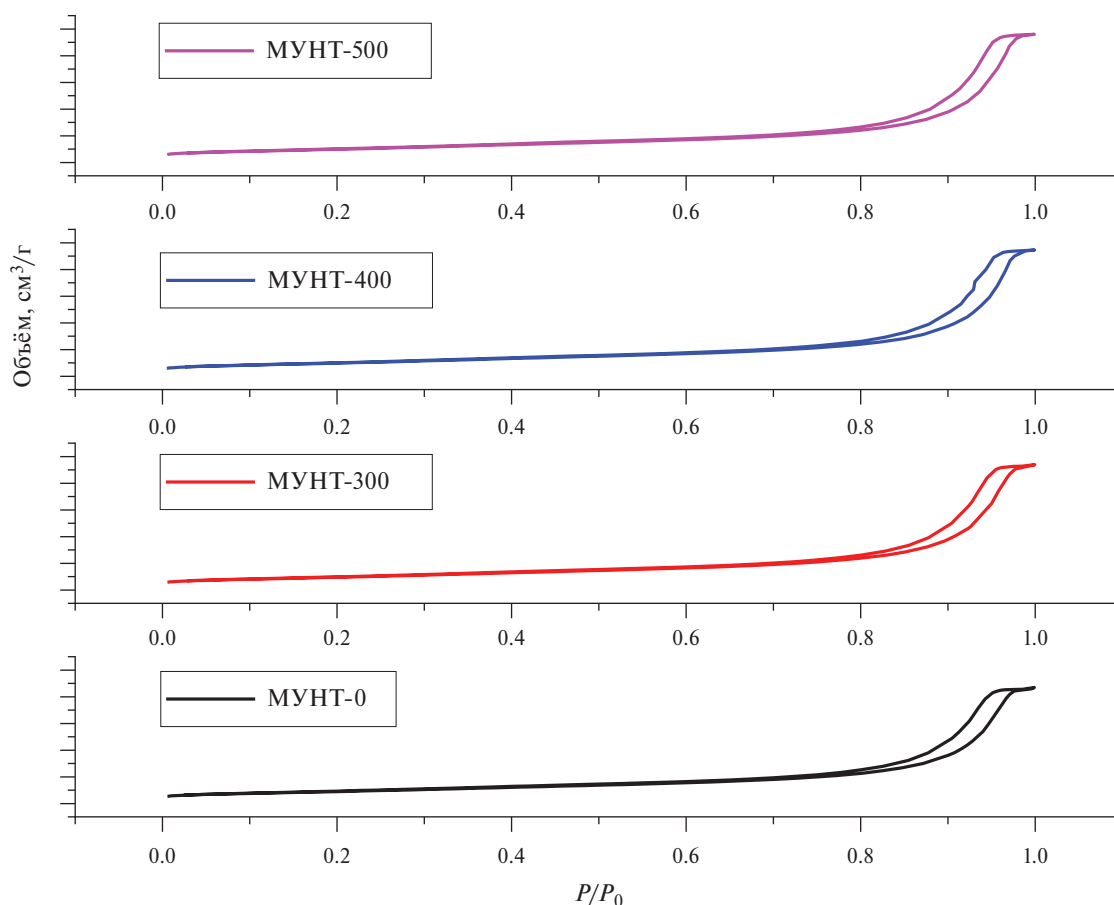


Рис. 1. Изотермы низкотемпературной адсорбции азота, полученные при 77 К для исследуемых материалов.

Спектроскопия комбинационного рассеяния.

Спектры комбинационного рассеяния для всех материалов (рис. 2) имеют набор колебательных мод, характерный для углеродных нанотрубок.

D-мода (1343 см^{-1}) обусловлена колебаниями A_{1g} симметрии и свидетельствует о наличии дефектов в решетке графита, что может быть вызвано увеличением отношения краевых плоскостей к базальным, уменьшением размеров кристаллитов или границ зерен, наличием аморфного углерода в материале, допированием. G-мода (1571 см^{-1}) обусловлена графитовыми плоскостными колебаниями с симметрией E_{2g} , включающими плоскостное растяжение валентных связей с sp^2 — гибридизацией.

В материалах присутствует мода при 1603 см^{-1} , которая связана с колебаниями, подобными колебаниям, характерным для G-моды, однако эта мода включает колебания от слоев графена на поверхности графитоподобного кристалла [34].

Соотношение интенсивностей I_D/I_G (табл. 1), используемое для оценки дефектности поверхности углеродных материалов [35, 36], уменьшается от 1.40 до 1.08 с ростом температуры восстановления, что свидетельствует об увеличении степени упорядоченности материала.

Просвечивающая электронная микроскопия.

На рис. 3 представлены микрофотографии ПЭМ для МУНТ-0, МУНТ-300 и МУНТ-500. Установлено, что отдельные нанотрубки переплетаются, образуя “комки”. На поверхности всех образцов наблюдаются небольшие фрагменты аморфного углерода. Температурная обработка в водороде не приводит к изменению морфологии катализаторов.

Термопрограммируемая десорбция. Согласно данным ТПД, в образце МУНТ-0 присутствуют карбоксильные ангидридные, эфирные, лактонные и карбонильные группы (рис. 4а). По мере увеличения температуры восстановления наблюдается последовательное изменение типа групп. Восстановление при 300°C приводит к удалению

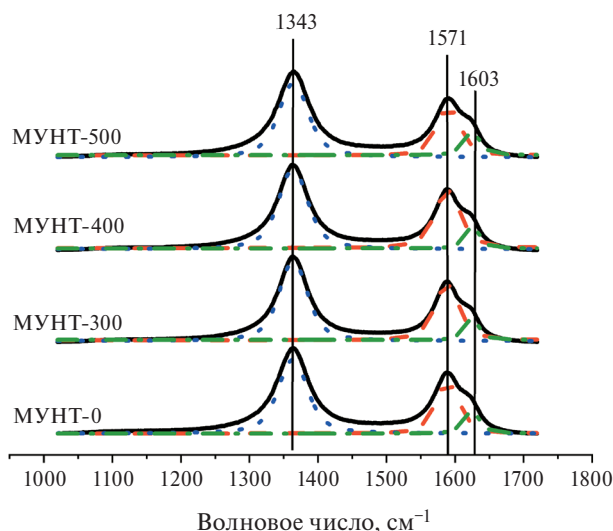


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеивания для исследуемых образцов.

карбоксильных групп (рис. 4б), при 400°C исчезают ангидридные группы (рис. 4в), образец, восстановленный при 500°C, характеризуется преимущественно карбонильными группами (рис. 4г).

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Анализ обзорных спектров показывает, что в состав поверхности исследованных образцов в основном входят углерод, кислород, азот и кремний (табл. 1). Кремний в образцах является примесью, возникающей при приготовлении материалов. Положение линии $\text{Si}2p$ варьируется от 101.6 до 101.9 эВ, что значительно ниже табличного значения для кварца (103.3 эВ) или силикагеля (102.5 эВ). Вероятно, кремний находится в составе (гидро)силикатов, что существенно осложняет прецизионный анализ кислородных форм. При соотношении $\text{Si}/\text{O} \sim 3$ кислород, связанный с кремнием, составляет от 13 до 54% от общего количества кислорода в образце.

Сравнение спектров $\text{O}1s$ (рис. 5а) показало, что увеличение температуры восстановления уменьшает количество инкапсулированной воды, а смещение максимума пика с 532.0 эВ до 533.5 эВ демонстрирует изменение типа кислорода на поверхности. Пик при 532.0 эВ соответствует карбоксильным группам кислорода, а пик при 533.5 эВ — карбонильным. Таким образом, МУНТ-0 характеризуется преимущественно карбоксильными группами, а образец МУНТ-500 — карбонильными группами, что согласуется с данными ТПД.

Содержание кислорода, связанного с углеродом, относительно мало: от 1 до 5 ат. %, и, ожидаемо, изменения формы спектров $\text{C}1s$ минимальны (рис. 5б). Однако можно отметить, что последовательное повышение температуры восстановления увеличивает долю углерода с sp^2 -гибридизацией, что подтверждает данные КР-спектроскопии. Дополнительная оценка упорядоченности материала по интенсивности shake-up сателлита показывает падение доли неграфитных атомов углерода в ряду МУНТ-0 > МУНТ-300 ~ МУНТ-400 > МУНТ-500. При температуре восстановления 500°C происходит удаление карбоксильных (~288 эВ), карбонильных (~287 эВ) и гидроксильных (~286 эВ) групп (рис. 5в).

Результаты электрохимических измерений

Циклическая вольтамперометрия. Кривые ЦВА образцов, полученные в электролите, насыщенном Ag, имеют форму, характерную для УМ с кислородными группами на поверхности (рис. 6а). При увеличении температуры восстановления наблюдается уменьшение кислородной области (диапазон потенциалов 0.05–0.8 $V_{\text{ОВЭ}}$) на ЦВА. Для всех образцов форма кривой ЦВА в присутствии кислорода становится S-образной, что свидетельствует об активности материалов в РВК (рис. 6б).

ЭХАП для образцов МУНТ-0, МУНТ-300 и МУНТ-400 имеют близкие значения (табл. 1). Для образца МУНТ-500 наблюдается снижение ЭХАП, что может быть связано с увеличением гидрофобности поверхности.

Метод вращающегося дискового электрода. На рис. 7 приведены зависимости изменения тока от потенциала, полученные на вращающемся дисковом электроде. Температурная обработка приводит к смещению потенциала полуволны на ~30 мВ в анодную область (табл. 1). Данное смещение не зависит от температуры восстановления и свидетельствует об изменении активности материала в РВК. Количество электронов для всех материалов, определенное по уравнению Левича (табл. 1), близко к 2, что указывает на 2-электронный путь протекания реакции.

Используя уравнение Левича — Кауецкого (9), были определены значения кинетических токов (табл. 1) при потенциале 0.7 $V_{\text{ОВЭ}}$. Данный потенциал является формальным электродным потенциалом РВК в щелочной среде [37]. Восстановительная температурная обработка позволяет увеличить активность материалов, кинетические токи

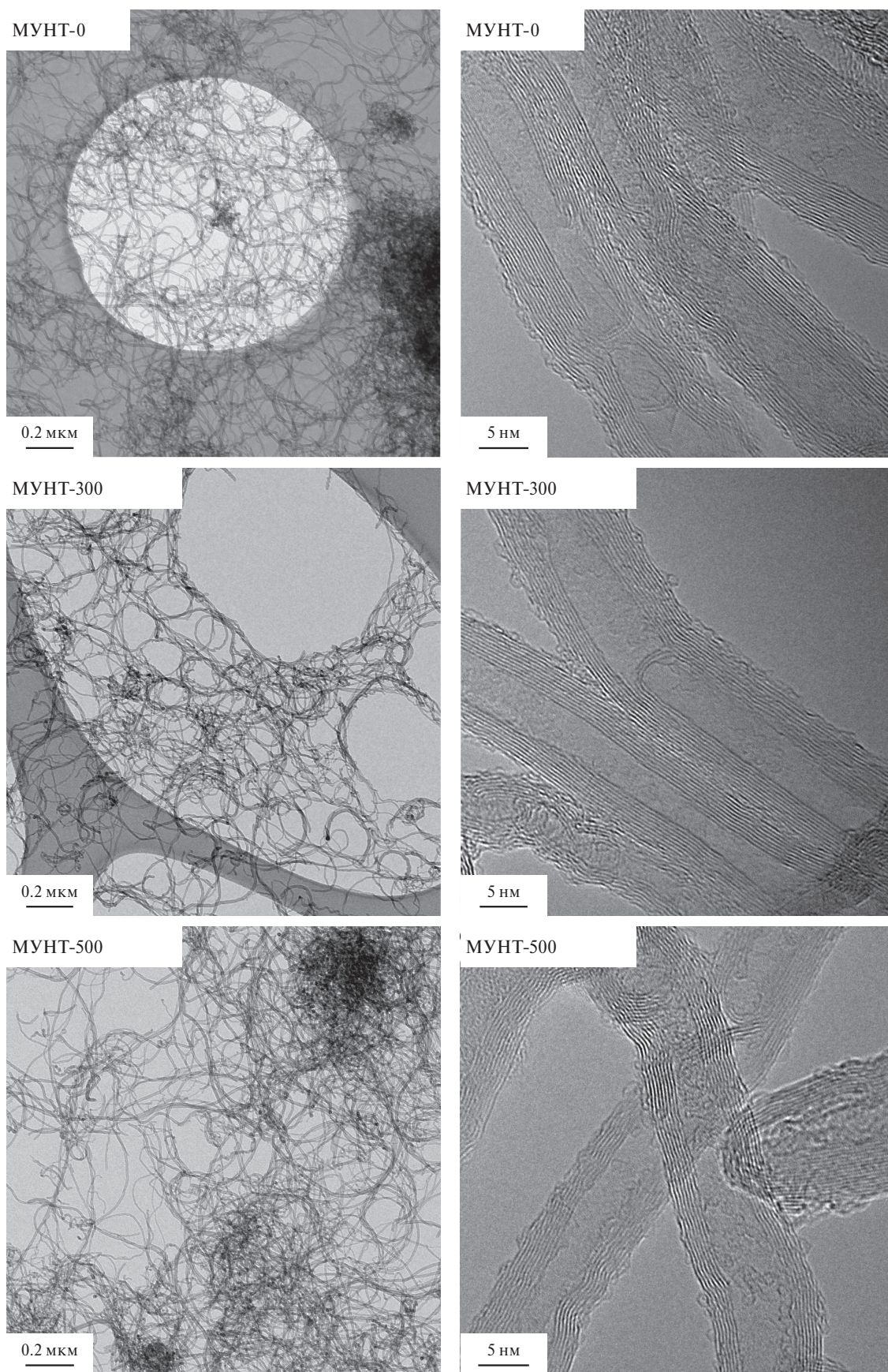


Рис. 3. Микрофотографии ПЭМ с разрешением 0.2 мкм (справа) и 5 нм (слева).

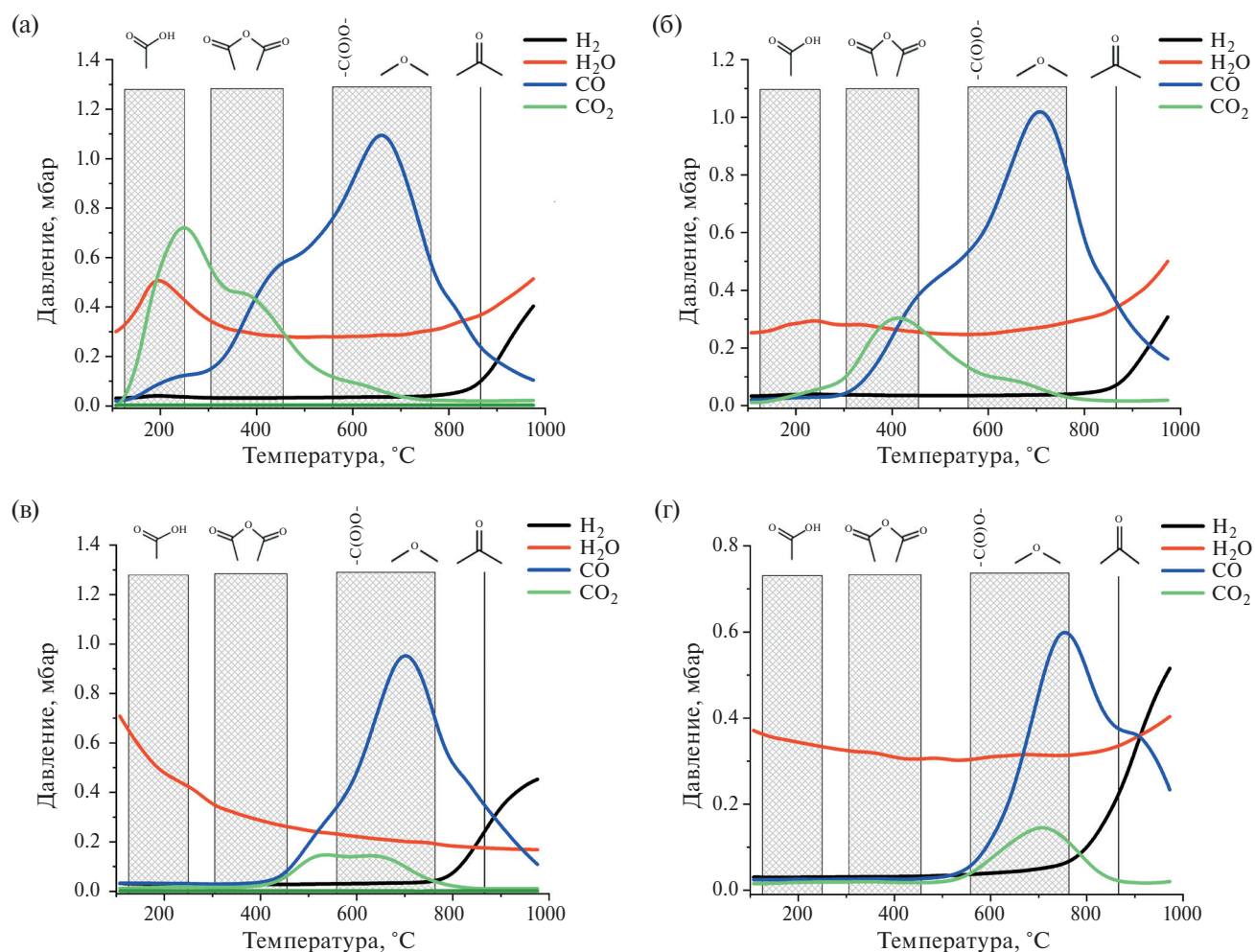


Рис. 4. Данные термопрограммируемой десорбции для исследуемых образцов. а – МУНТ-0; б – МУНТ-300; в – МУНТ-400; г – МУНТ-500.

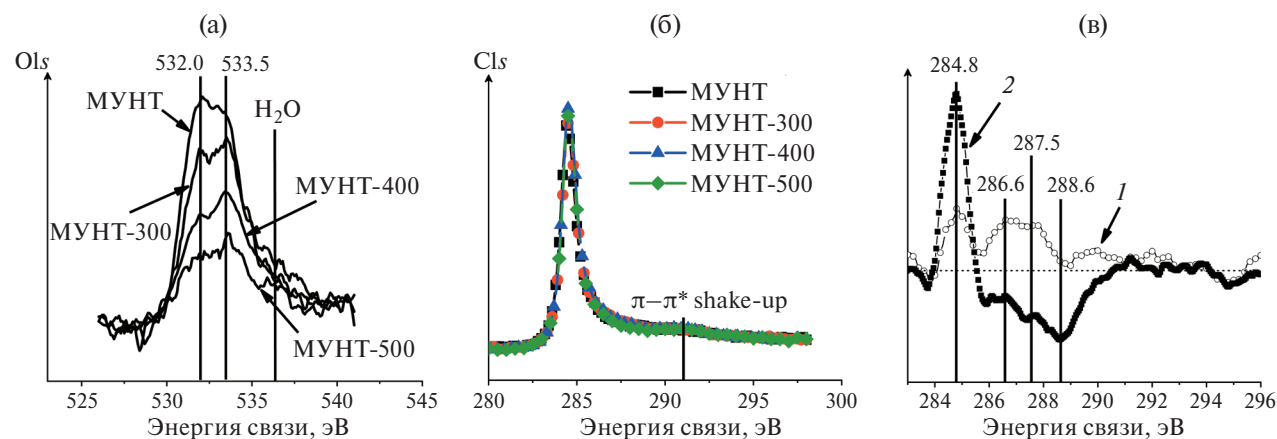


Рис. 5. Спектры линии O1s (а) и C1s (б) для исследуемых материалов. Разностные спектры C1s (в) для образцов МУНТ-300 (1), МУНТ-500 (2) относительно образца МУНТ-0.

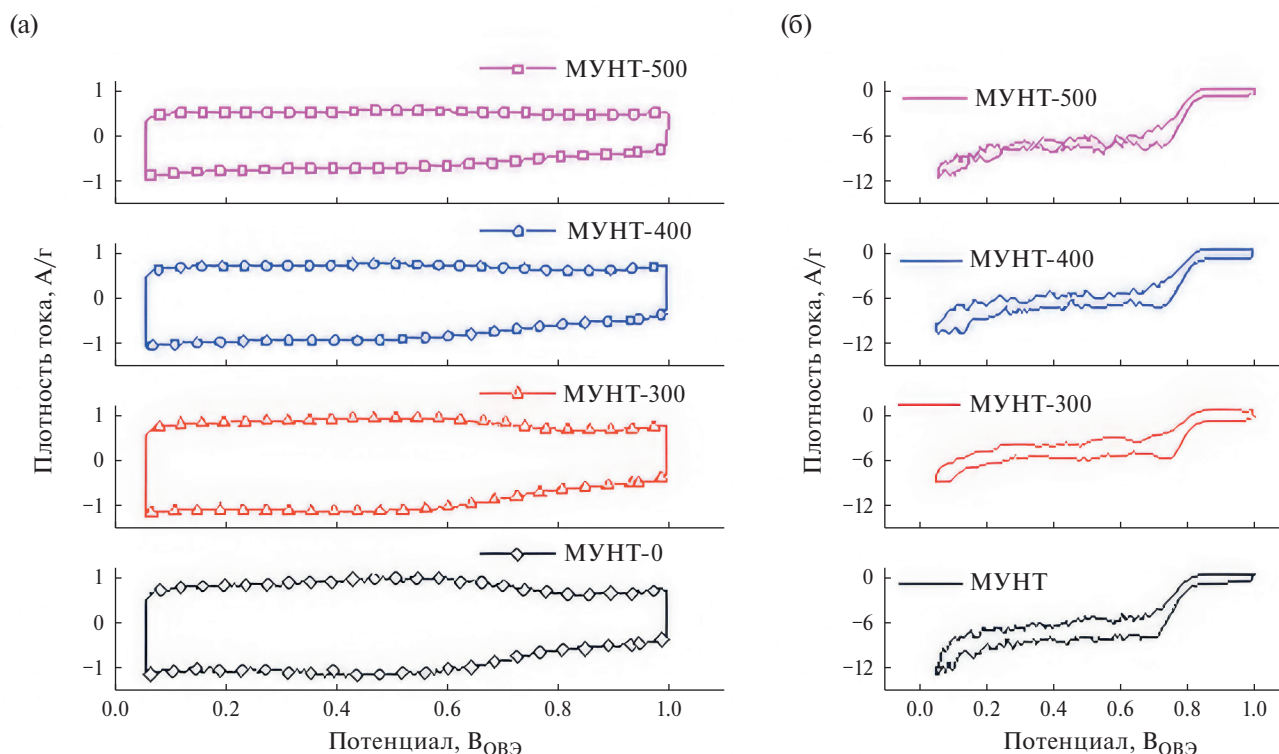


Рис. 6. Данные ЦВА исследуемых материалов, полученные в 0.1 М NaOH в диапазоне потенциалов 0.05–1 В_{ОВЭ}, скорость развертки потенциала 20 мВ/с в отсутствие (а) и присутствии кислорода (б).

прогретых образцов в 2.5–3 раза больше, чем у исходного, а наибольшее значение 76.0 А/г наблюдается для МУНТ-300. В литературе для различных углеродных материалов кинетические токи варьируются в диапазоне от 1.3 до 120 А/г [38].

Синтез H_2O_2 . Накопление H_2O_2 проводили при постоянном потенциале в течение 3 ч, хроноамперограммы приведены на рис. 8. Увеличение температуры восстановления приводит к снижению величины наблюдаемого тока с $-5.4 \text{ мА/см}^2_{\text{ГЕОМ}}$ для МУНТ-0 до $-2.6 \text{ мА/см}^2_{\text{ГЕОМ}}$ для МУНТ-500. Наблюдается незначительное (не более 5%) падение тока для всех катализаторов по прошествии 3 ч, что говорит о стабильности материалов в условиях эксперимента.

Самые высокие выходы H_2O_2 наблюдаются для образцов МУНТ-0 и МУНТ-300, 374 и 391 мг/л соответственно. Дальнейшее увеличение температуры восстановления приводит к снижению количества получаемого H_2O_2 на 35–46%. Полученные значения сравнимы или превосходят таковые, описанные в литературе [39, 40], для аналогичных материалов.

Фарадеевская эффективность после температурной обработки увеличивается с 65 до 75–78%,

а скорость накопления H_2O_2 варьируется в диапазоне 0.18–0.34 моль/(г·ч) (табл. 1).

Различия в каталитической активности и селективности связаны с различиями в содержании кислорода, составе кислородсодержащих поверхностных групп и дефектности поверхности. Катализаторы имеют схожую морфологию и текстурные характеристики, что позволяет не учитывать эти параметры при анализе полученных данных.

При обработке концентрированной азотной кислотой свежеприготовленных МУНТ (образец МУНТ-0) на поверхности образуются карбоксильные, ангидридные, эфирные, алкоксидные, лактонные и карбонильные группы, содержание кислорода составляет 6.7 ат. %, а соотношение интенсивностей $I_D/I_G = 1.40$.

Образец МУНТ-0 имеет кинетический ток, равный 26.6 А/г, фарадеевскую эффективность 65% и позволяет получить 374 мг/л H_2O_2 за 3 ч электролиза. Восстановление в водороде при 300°C приводит к удалению карбоксильных групп и уменьшению соотношения I_D/I_G , что свидетельствует об изменении дефектности поверхности в сторону большей упорядоченности. Такие изменения структуры и состава

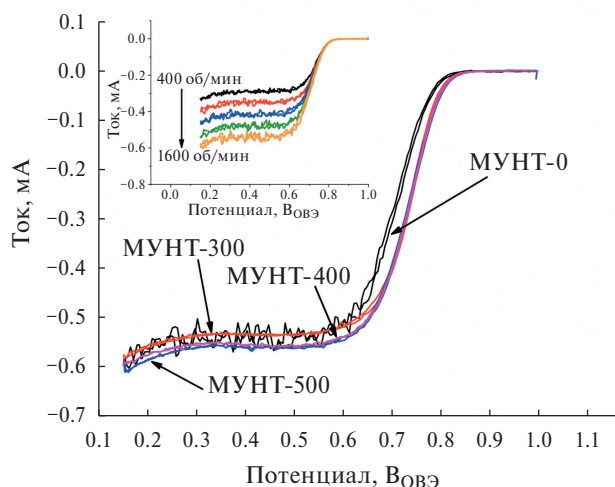


Рис. 7. ЦВА для исследуемых материалов, снятые на вращающемся дисковом электроде при скорости вращения 1600 об/мин в 0.1 М NaOH в присутствии кислорода. На вставке справа представлены ЦВА для МУНТ-0 при скоростях вращения 400–1600 об/мин в 0.1 М NaOH в присутствии кислорода.

поверхности повышают эффективность материала, что выражается в увеличении кинетического тока в 3 раза и росте фарадеевской эффективности на 13%. При дальнейшем увеличении температуры восстановления наблюдается постепенное изменение состава кислородсодержащих групп с преобладанием все более восстановленных форм, уменьшается содержание кислорода с 6.7 до 2.6 ат.% и снижается дефектность (снижение соотношения I_D/I_G с 1.16 до 1.08). Образцы МУНТ-400 и МУНТ-500 обладают меньшей каталитической активностью в РВК при сохраняющейся селективности образования H_2O_2 .

Предыдущие исследования показали, что различные дефекты (вакансии, краевые дефекты) на поверхности материала могут изменять электронную структуру УНТ и приводить к изменению энергии связи промежуточных продуктов РВК с активными центрами [25]. Кроме того, наличие поверхностных дефектов в катализаторе может ослабить связывание с кислородсодержащими частицами и препятствовать разрыву связи O—O [25, 41]. С другой стороны, кислородсодержащие группы как сами могут быть активными центрами в РВК, так и приводят к увеличению активности окружающих атомов углерода [18], при этом наибольшей активности материала способствуют одиночные эфирные группы на поверхности материала. Таким образом, высокая активность МУНТ-300 объясняется

комбинацией дефектности поверхности и состава кислородсодержащих групп. В свою очередь, наблюдаемое уменьшение активности с сохранением селективности для образцов МУНТ-400 и МУНТ-500 связано с постепенным уменьшением количества активных центров образования H_2O_2 вследствие уменьшения количества поверхностного кислорода и снижения дефектности поверхности. Подобное явление наблюдалось в работе [40] при окислении УНТ. Наши выводы согласуются с результатами, полученными в работах [18, 31], и частично с результатами [25, 32]. Расчеты методом теории функционала плотности, представленные в [18], также подтверждают полученные в ходе нашего исследования данные.

На всех исследованных катализаторах реакция восстановления кислорода протекает по 2-электронному пути, однако после температурной обработки наблюдается увеличение фарадеевской эффективности с 65 до 75–78%. Такое увеличение при одинаковом z в идентичных экспериментальных условиях можно объяснить разной степенью разложения пероксида водорода на исследуемых катализаторах. В работе этот параметр отдельно не оценивали, однако известно, что углеродные материалы катализируют разложение пероксида водорода [42–46]. Поэтому даже в условиях, обеспечивающих максимально быстрый отвод образующегося продукта с поверхности катализатора, т. е. при использовании вращающегося дискового электрода с кольцом, невозможно достичь 100% фарадеевской эффективности.

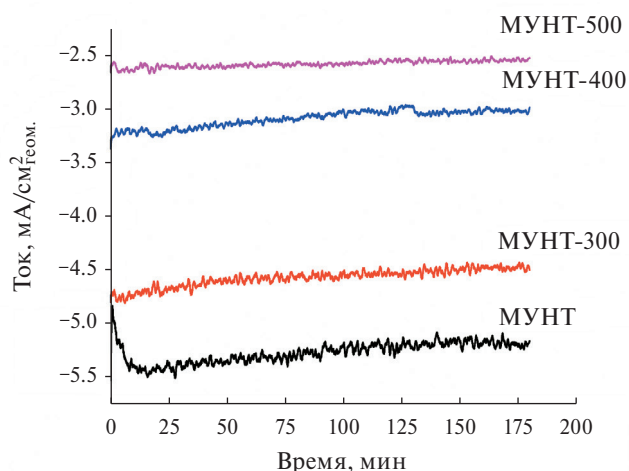


Рис. 8. Хроноамперограммы для исследуемых материалов, полученные в 0.1 М NaOH в процессе синтеза H_2O_2 при потенциале 0.4 ВОВЭ.

Увеличение фарадеевской эффективности после восстановления в водороде при 300°C, вероятно, связано со снижением дефектности поверхности (снижение соотношения I_D/I_G с 1.40 до 1.16), поскольку, как было показано в работе [45], на более разупорядоченной поверхности скорость разложения H_2O_2 выше. Дальнейшее увеличение температуры восстановления не приводит к росту фарадеевской эффективности. Это можно связать, во-первых, с тем, что эффект снижения дефектности менее выражен (I_D/I_G меняется с 1.16 до 1.08), а во-вторых, поверхностные кислородсодержащие группы в МУНТ-400 и МУНТ-500 представлены более восстановленными формами, а такие типы групп способствуют разложению H_2O_2 [45, 47, 48].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследовано влияние условий модификации многостенных углеродных нанотрубок на их физико-химические характеристики, каталитическую активность и селективность в реакции электрохимического восстановления кислорода до пероксида водорода.

При модификации проводили окисление МУНТ концентрированной азотной кислотой, с последующим восстановлением в водороде при различных температурах, что позволило контролируемо изменять состав кислородных групп без изменения удельной площади поверхности и морфологии, что было подтверждено с помощью ТПД, РФЭС-анализа, КР-спектроскопии, низкотемпературной адсорбции азота и ПЭМ. Показано, что восстановление при 300°C привело к удалению карбоксильных групп, при 400°C произошло исчезновение ангидридных групп, а при 500°C в материале остаются преимущественно карбонильные группы.

Исследование каталитической активности материалов в реакции восстановления кислорода продемонстрировало, что восстановительная температурная обработка увеличивает активность (в 2.5–3 раза) и селективность катализаторов в получении пероксида водорода (с 65 до 75–78%). Наибольшая эффективность достигается при восстановлении материала при 300°C: образец МУНТ-300 накапливает H_2O_2 со скоростью 0.34 моль/(г_{кат.}·ч) и селективностью 78%. Увеличение температуры восстановления выше 300°C не привело к изменению селективности, однако выход пероксида водорода снизился с 391 до 211 мг/л. Было высказано предположение, что

уменьшение содержания поверхностного кислорода и дефектов уменьшает количество активных центров на поверхности материала, что в целом согласуется с литературными данными. Уменьшение содержания кислорода до 2,6% привело к снижению выхода H_2O_2 на ~50%.

Таким образом, выбранная методика модификации позволяет управлять скоростью и селективностью образования пероксида водорода путем изменения содержания кислорода и состава кислородсодержащих групп на поверхности многостенных углеродных нанотрубок. Описанные закономерности интересны с фундаментальной точки зрения, внося свой вклад в изучение протекания реакции восстановления кислорода на модифицированных углеродных материалах, и с практической точки зрения, поскольку могут быть использованы при разработке эффективных катализаторов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы признательны Центру коллективных исследований “ВТАН” Новосибирского государственного университета при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по договору № 075-12-2021-697 в помощи при проведении исследований методом просвечивающей электронной микроскопии.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Приготовление электрокатализаторов выполнено при финансовой поддержке Центра компетенций НТИ “Моделирование и разработка новых функциональных материалов с заданными свойствами” на базе НГУ. Для исследования электрохимической активности материалов использовали оборудование и компетенции молодежной лаборатории композитных материалов для электроники, созданной в НГУ в рамках ГЗ (№ FSUS-2022-0022).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hage, R. and Lienke, A., Applications of transition-metal catalysts to textile and wood-pulp bleaching, *Angewandte Chem. Intern. Ed.*, 2006, vol. 45, p. 206.

2. Raj, C.C. and Quen, H.L., Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Optimization of UV/H₂O₂ process through a statistical technique, *Chem. Engineering Sci.*, 2005, vol. 60, p. 5305.
3. Kosaka, K., Yamada, H., Shishida, K., Echigo, S., Minear, R.A., Tsuno, H., and Matsui, S., Evaluation of the treatment performance of a multistage ozone/hydrogen peroxide process by decomposition by-products, *Water Res.*, 2001, vol. 35, p. 3587.
4. Alvarez-Gallegos, A. and Pletcher, D., The removal of low level organics via hydrogen peroxide formed in a reticulated vitreous carbon cathode cell, Part 1. The electrosynthesis of hydrogen peroxide in aqueous acidic solutions, *Electrochim. Acta*, 1998, vol. 44, p. 853.
5. De Leon, C.P. and Pletcher, D., Removal of formaldehyde from aqueous solutions via oxygen reduction using a reticulated vitreous carbon cathode cell, *J. Appl. Electrochem.*, 1995, vol. 25, p. 307.
6. Perry, S.C., Pangotra, D., Vieira, L., Csepei, L.-I., Sieber, V., Wang, L., Ponce de León, C., and Walsh, F.C., Electrochemical synthesis of hydrogen peroxide from water and oxygen, *Nature Rev. Chem.*, 2019, vol. 3, p. 442.
7. Tanev, P.T., Chibwe, M., and Pinnavaia, T.J., Titanium-containing mesoporous molecular sieves for catalytic oxidation of aromatic compounds, *Nature*, 1994, vol. 368, p. 321.
8. Clerici, M.G. and Ingallina, P., Epoxidation of lower olefins with hydrogen peroxide and titanium silicalite, *J. Catalysis*, 1993, vol. 140, p. 71.
9. Noyori, R., Aoki, M., and Sato, K., Green oxidation with aqueous hydrogen peroxide, *Chem. Commun.*, 2003, vol. p. 1977.
10. Lane, B.S. and Burgess, K., Metal-catalyzed epoxidations of alkenes with hydrogen peroxide, *Chem. rev.*, 2003, vol. 103, p. 2457.
11. Fierro, J., Campos-martin, J.M., and Blanco-brieva, G., Hydrogen peroxide synthesis: An outlook beyond the anthraquinone process angewandte, *Angewandte Chem.—Intern. Ed.*, 2006, vol. 45, p. 6962.
12. Fukuzumi, S., Lee, Y.M., and Nam, W., Solar-Driven Production of Hydrogen Peroxide from Water and Dioxygen, *Chem.—A Europ. Journal*, 2018, vol. 24, p. 5016.
13. Davies, R. and Hickling, A., 686. Glow-discharge electrolysis. Part I. The anodic formation of hydrogen peroxide in inert electrolytes, *J. Chem. Soc. (Resumed)*, 1952, vol. p. 3595.
14. Viswanathan, V., Hansen, H.A., and Nørskov, J.K., Selective electrochemical generation of hydrogen peroxide from water oxidation, *J. Phys. Chem. Letters*, 2015, vol. 6, p. 4224.
15. Chai, G.-L., Hou, Z., Ikeda, T., and Terakura, K., Two-electron oxygen reduction on carbon materials catalysts: mechanisms and active sites, *J. Phys. Chem. C*, 2017, vol. 121, p. 14524.
16. Park, J., Nabae, Y., Hayakawa, T., and Kakimoto, M.-a., Highly selective two-electron oxygen reduction catalyzed by mesoporous nitrogen-doped carbon, *ACS Catalysis*, 2014, vol. 4, p. 3749.
17. Lei, Y., Liu, H., Jiang, C., Shen, Z., and Wang, W., A trickle bed electrochemical reactor for generation of hydrogen peroxide and degradation of an azo dye in water, *J. Advanced Oxidation Technol.*, 2015, vol. 18, p. 47.
18. Lu, Z., Chen, G., Siahrostami, S., Chen, Z., Liu, K., Xie, J., Liao, L., Wu, T., Lin, D., and Liu, Y., High-efficiency oxygen reduction to hydrogen peroxide catalysed by oxidized carbon materials, *Nature Catalysis*, 2018, vol. 1, p. 156.
19. Feller, T.-P., Hasché, F., Strasser, P., and Antonietti, M., Mesoporous nitrogen-doped carbon for the electrocatalytic synthesis of hydrogen peroxide, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2012, vol. 134, p. 4072.
20. 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.
21. Sidik, R.A., Anderson, A.B., Subramanian, N.P., Kumaraguru, S.P., and Popov, B.N., O₂ reduction on graphite and nitrogen-doped graphite: experiment and theory, *J. Phys. Chem. B*, 2006, vol. 110, p. 1787.
22. Peng, Y., Bian, Z., Zhang, W., and Wang, H., Identifying the key N species for electrocatalytic oxygen reduction reaction on N-doped graphene, *Nano Research*, 2023, vol. p. 1.
23. Lee, J., Lim, J.S., Yim, G., Jang, H., Joo, S.H., and Sa, Y.J., Unveiling the cationic promotion effect of H₂O₂ electrosynthesis activity of O-doped carbons, *ACS appl. mater. & interfaces*, 2021, vol. 13, p. 59904.
24. Stamatin, S.N., Hussainova, I., Ivanov, R., and Colavita, P.E., Quantifying graphitic edge exposure in graphene-based materials and its role in oxygen reduction reactions, *ACS Catalysis*, 2016, vol. 6, p. 5215.
25. Jiang, Y., Ni, P., Chen, C., Lu, Y., Yang, P., Kong, B., Fisher, A., and Wang, X., Selective electrochemical H₂O₂ production through two-electron oxygen electrochemistry, *Advanced Energy Mater.*, 2018, vol. 8, p. 1801909.
26. Datsyuk, V., Kalyva, M., Papagelis, K., Parthenios, J., Tasis, D., Siokou, A., Kallitsis, I., and Galiotis, C., Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes, *Carbon*, 2008, vol. 46, p. 833.
27. Rosca, I.D., Watari, F., Uo, M., and Akasaka, T., Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by nitric acid, *Carbon*, 2005, vol. 43, p. 3124.
28. Li, M., Boggs, M., Beebe, T.P., and Huang, C., Oxidation of single-walled carbon nanotubes in dilute aqueous solutions by ozone as affected by ultrasound, *Carbon*, 2008, vol. 46, p. 466.

29. Wepasnick, K.A., Smith, B.A., Schrote, K.E., Wilson, H.K., Diegelmann, S.R., and Fairbrother, D.H., Surface and structural characterization of multi-walled carbon nanotubes following different oxidative treatments, *Carbon*, 2011, vol. 49, p. 24.
30. Panzer, R. and Elving, P.J., Nature of the surface compounds and reactions observed on graphite electrodes, *Electrochim. Acta*, 1975, vol. 20, p. 635.
31. Sun, F., Yang, C., Qu, Z., Zhou, W., Ding, Y., Gao, J., Zhao, G., Xing, D., and Lu, Y., Inexpensive activated coke electrocatalyst for high-efficiency hydrogen peroxide production: Coupling effects of amorphous carbon cluster and oxygen dopant, *Appl. Catal. B: Environmental*, 2021, vol. 286, p. 119860.
32. Han, G.-F., Li, F., Zou, W., Karamad, M., Jeon, J.-P., Kim, S.-W., Kim, S.-J., Bu, Y., Fu, Z., and Lu, Y., Building and identifying highly active oxygenated groups in carbon materials for oxygen reduction to H₂O₂, *Nature commun.*, 2020, vol. 11, p. 2209.
33. Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A.V., Olivier, J.P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., and Sing, K.S., Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure and Appl. Chem.*, 2015, vol. 87, p. 1051.
34. Al-Jishi, R. and Dresselhaus, G., Lattice-dynamical model for graphite, *Phys. Rev. B*, 1982, vol. 26, p. 4514.
35. Lee, S., Peng, J.-W., and Liu, C.-H., Probing plasma-induced defect formation and oxidation in carbon nanotubes by Raman dispersion spectroscopy, *Carbon*, 2009, vol. 47, p. 3488.
36. Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G., Saito, R., and Jorio, A., Raman spectroscopy of carbon nanotubes, *Phys. reports*, 2005, vol. 409, p. 47.
37. Kinoshita, K., *Electrochemical oxygen technology*, John Wiley & Sons, 1992. C. 4.
38. Lim, J.S., Kim, J.H., Woo, J., San Baek, D., Ihm, K., Shin, T.J., Sa, Y.J., and Joo, S.H., Designing highly active nanoporous carbon H₂O₂ production electrocatalysts through active site identification, *Chem.*, 2021, vol. 7, p. 3114.
39. Katsounaros, I., Cherevko, S., Zeradjanin, A.R., and Mayrhofer, K.J., Oxygen electrochemistry as a cornerstone for sustainable energy conversion, *Angewandte Chem. Intern. Ed.*, 2014, vol. 53, p. 102.
40. Liu, W., Li, C., Ding, G., Duan, G., Jiang, Y., and Lu, Y., Highly efficient hydrogen peroxide electrosynthesis on oxidized carbon nanotubes by thermally activated-persulfate, *J. Materiomics*, 2022, vol. 8, p. 136.
41. Chen, S., Chen, Z., Siahrostami, S., Higgins, D., Nordlund, D., Sokaras, D., Kim, T.R., Liu, Y., Yan, X., and Nilsson, E., Designing boron nitride islands in carbon materials for efficient electrochemical synthesis of hydrogen peroxide, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2018, vol. 140, p. 7851.
42. Раздьяконова, Г.И., Кохановская, О.А., Лихолобов, В.А. Саморазложение пероксида водорода на поверхности дисперсного углерода. *Радиоэлектроника. Наносистемы. Информ. технологии*. 2015. Т. 7. С. 180. [Razdyakonova, G.I., Kokhanovskaya, O.A., and Likholobov, V.A., Self-decomposition of hydrogen peroxide on the surface of dispersed carbon, *Radioelectronics. Nanosystems. Information Technologies* (in Russian), 2015, vol. 7, p. 180.]
43. Морозов, А.Р., Родионов, А.И., Каменчук, И.Н. Кинетика разложения пероксида водорода в воде. *Успехи в химии и химической технологии*. 2014. Т. 28. С. 46. [Morozov, A.R., Rodionov, A.I., and Kamenchuk, I.N., Kinetics of hydrogen peroxide decomposition in water, *Uspekhi khimii i khimicheskoy tekhnologii*, 2014, vol. 28, p. 46.]
44. Ribeiro, R.S., Silva, A.M., Figueiredo, J.L., Faria, J.L., and Gomes, H.T., The influence of structure and surface chemistry of carbon materials on the decomposition of hydrogen peroxide, *Carbon*, 2013, vol. 62, p. 97.
45. Rey, A., Zazo, J., Casas, J., Bahamonde, A., and Rodriguez, J., Influence of the structural and surface characteristics of activated carbon on the catalytic decomposition of hydrogen peroxide, *Appl. Catal. A: General*, 2011, vol. 402, p. 146.
46. Domínguez, C., Quintanilla, A., Ocón, P., Casas, J., and Rodriguez, J., The use of cyclic voltammetry to assess the activity of carbon materials for hydrogen peroxide decomposition, *Carbon*, 2013, vol. 60, p. 76.
47. Khalil, L.B., Girgis, B.S., and Tawfik, T.A.M., Decomposition of H₂O₂ on activated carbon obtained from olive stones, *J. Chem. Technol. & Biotechnol.: Intern. Res. in Process, Environmental & Clean Technol.*, 2001, vol. 76, p. 1132.
48. Oliveira, L.C., Silva, C.N., Yoshida, M.I., and Lago, R.M., The effect of H₂ treatment on the activity of activated carbon for the oxidation of organic contaminants in water and the H₂O₂ decomposition, *Carbon*, 2004, vol. 42, p. 2279.